

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA RETROGRESSÃO DE PASTAS CIMENTANTES COMPÓSITAS
CIMENTO/SÍLICA/POLIURETANA

AUTORES:

Petrúcia Duarte da Silva, Maria Roseane de Pontes Fernandes, Antonio Eduardo Martinelli, Dulce Maria de Araújo Melo, Marcus Antônio de Freitas Melo e Júlio Cezar de Oliveira Freitas

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

ESTUDO DA RETROGRESSÃO DE PASTAS CIMENTANTES COMPÓSITAS CIMENTO/SÍLICA/POLIURETANA

Abstract

HPHT wells are drilled across pressurized zones that also depict high temperature gradients. Despite such unfavorable scenario, the growing demand for oil has pushed forward an increase in the number of HPHT wells around the world over the last decades. New technologies and new materials have been developed to overcome some of the challenges involved in the production of oil by HPHT wells, including significant stress concentrations upon drilling and hydraulic fracturing, as well as pressure and temperature variations generating dynamic forces as consolidated formations are drilled. The cement sheath, responsible for the mechanical stability of an oilwell, has to withstand such adverse conditions. To that end, cement slurries must be appropriately designed to show superior thermomechanical behavior at temperatures up to 230 °F and at the corresponding gradients. However, when exposed to high temperatures, cement slurries usually depict loss of strength, which is called retrogression. To prevent it, the CaO/SiO₂ ratio is usually reduced by partially replacing Portland cement by silica. Polymeric admixtures can also be used to reduce the brittle behavior of hardened cement. Therefore, the main goal of the present study was to evaluate the thermomechanical behavior of Portland/silica/polyurethane slurries. Slurries with density 15.6 lb/gal were formulated containing 40% BWOC silica flour and different concentrations of polyurethane. After mixing, the slurries were set at 180 °C (356 °F) and 3,000 psi during 3 days to simulate HPHT conditions. Strength tests were carried out using a Shimadzu AG-I machine. X ray fluorescence and thermogravimetric analyses were also carried out. The results showed that the strength of slurries containing 40% silica and polyurethane was considerably higher compared to that of plain Portland slurries. The addition of polyurethane also increased the fracture energy of the hardened slurries, improving its resistance to cracking under thermomechanical cycling. X ray fluorescence analyses revealed that the CaO/SiO₂ ratio of the slurry containing 40% BWOC silica flour and polyurethane was nearly 1, which is beneficial to prevent retrogression. Thermal analyses confirmed the thermal stability of the polymer used at temperatures in excess of 200 °C. Portland/silica/polyurethane slurries can be successfully used to improve the mechanical stability of HPHT oilwells.

Keywords: HPHT wells, Portland cement, Retrogression, Silica, Polyurethane.

Introdução

O número de poços HPHT (alta pressão e alta temperatura) vêm crescendo em diversas partes do mundo. Esses poços apresentam elevadas concentrações de tensões produzidas pelas operações de perfuração e fraturamento hidráulico, flutuações da pressão e temperatura, forças dinâmicas geradas durante a perfuração, formações consolidadas, entre outros aspectos, podendo resultar em falhas mecânicas na bainha de cimento (Mueller, 2003). Tais falhas comprometem a estabilidade mecânica do poço e o isolamento das zonas produtoras de óleos e/ou gás. Para que operações de cimentação corretivas não se façam necessárias, projetar um sistema de pastas adequado às condições de cada poço é uma etapa de relevante importância.

Sistemas de pastas de cimento para poços HPHT requerem um bom controle de suas propriedades termomecânicas. Sob condições normais, a pasta de cimento desenvolve sua resistência compressiva à medida que o processo de hidratação ocorre. Entretanto, a temperaturas superiores a 230 °F, o cimento alcança um valor máximo de resistência após algumas horas, e inicia-se um processo de perda de resistência (retrogressão) (Campos et al., 2002). Uma forma muito utilizada pela

indústria do petróleo para preveni-lo é a de reduzir a razão CaO/SiO_2 no cimento (Menzel, 1935). Para isto, substitui-se parcialmente o cimento Portland por sílica (Nelson, 1990) em até 40 % por peso de cimento, com objetivo de incrementar a reação pozolânica (Bezerra, 2006).

Outro aspecto diz respeito à adição de polímero em pastas de cimento. Petrie (2002) destaca que o cimento modificado por polímeros resulta em propriedades físicas superiores comparadas com cimento não modificado, uma vez que este material age como uma barreira à propagação de trincas desenvolvidas sob tensão. Há duas teorias que explicam porque as propriedades do cimento são melhoradas com a adição de polímero. Na primeira teoria, não há interação química entre o polímero e o cimento. Durante a hidratação do cimento, a parte hidrofílica do polímero é orientada em direção a fase água, considerando que a parte hidrofóbica é dirigida em direção a fase ar (poros e capilaridades que não foram preenchidos com água). Durante a secagem, a água é removida e as partículas hidrofóbicas coalescem e formam um filme polimérico. A segunda teoria é que a interação do polímero com os componentes dos produtos de hidratação do cimento Portland forma novos complexos.

Na busca de materiais alternativos para a aditivação das pastas de cimento para melhor desempenho em campo, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento termomecânico do sistema cimento/sílica/poliuretana para aplicação em poços HPHT.

Metodologia

Foram formuladas pastas de cimento puro (PP), contendo 40% BWOC de sílica (PS) e concentrações de poliuretana desde 5 % até 25 %. O peso específico das pastas foi fixado em 15,6 lb/gal.

A preparação das pastas foi realizada em um misturador Chandler modelo 80 – 60. Uma vez pronta a água de mistura (água e aditivos), adicionou-se o cimento e a sílica, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa do copo do misturador. A adição foi realizada sob taxa uniforme, a uma velocidade de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, durante 15 s. Ininterruptamente, instalou-se a tampa central e agitou-se a pasta por 35 s a uma velocidade de $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$. O tempo de adição foi controlado pelo temporizador do misturador (NBR9826, 1993).

Imediatamente após a mistura da pasta, a mesma foi vertida em moldes metálicos 5 cm x 5 cm x 5 cm para cura em câmara pressurizada. As pastas foram curadas a 180°C (356°F), 3.000 psi e por 3 dias. O aquecimento da câmara de cura foi desligado 1:45 h antes do final do teste, mantendo a pressão de teste durante o processo de resfriamento até estabilizar a temperatura de 82°C . Os moldes foram retirados 45 min antes da ruptura. O ensaio de resistência à compressão foi realizado em uma máquina universal Shimadzu Autograph modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2. Esse ensaio foi efetuado a temperatura ambiente a uma taxa de carregamento de 17,9 kN/min.

As análises de determinação da composição química das pastas de cimento foram realizadas por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg do material na forma de um pó fino depositado em um porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse.

A determinação da estabilidade térmica da poliuretana foi realizada por análise Termogravimétrica/Termogravimétrica diferencial (TG/DTG). Para a realização da análise foram pesados 3,5 mg da amostra de poliuretana. A amostra foi submetida à razão de aquecimento de

10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio até 900 °C. O equipamento utilizado foi uma termobalança Shimadzu TGA 51.

Resultados e Discussão

As medidas de resistência à compressão fornecem informações sobre a capacidade do material a ser usado na bainha cimentante suportar o revestimento e manter a adesão com as formações adjacentes (Nascimento, 2006). Na Figura 1 é mostrado o gráfico de resistência à compressão das pastas estudadas.

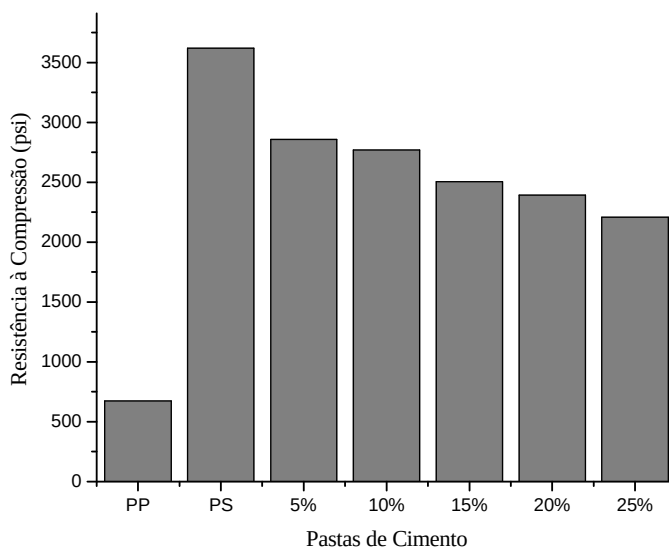


Figura 1- Resistência à compressão das pastas em função da concentração de poliuretano.

Os resultados demonstram que a resistência da pasta contendo 40% BWOC de sílica (PS) foi muito superior à da pasta de cimento puro (PP). Isto ocorre por que quando o cimento endurecido é submetido a temperaturas superiores a 230 °F, ocorre uma modificação na estrutura do gel C-S-H hidratado resultando em queda da resistência à compressão. Na presença de sílica adicional, ocorre a formação de diferentes fases minerais do tipo hidrato de silicato de cálcio, que por sua vez preserva altas resistências mecânicas (Nelson, 1990). Assim, a sílica age promovendo o fenômeno da prevenção da retrogressão do cimento. Já nas pastas com adição de poliuretano, ocorreu uma pequena redução dos valores de resistência com o aumento da concentração do polímero, porém os mesmos ainda foram superiores ao da pasta de cimento padrão. Isso ocorre devido à formação de matriz polimérica nas pastas de cimento.

A partir dos resultados dos testes de resistência à compressão pode-se perceber que as pastas com poliuretano apresentaram crescente aumento da energia de fratura com o aumento da concentração do polímero, sendo formado um sistema flexível capaz de suportar tensões sem o aparecimento de trincas (Figura 2).

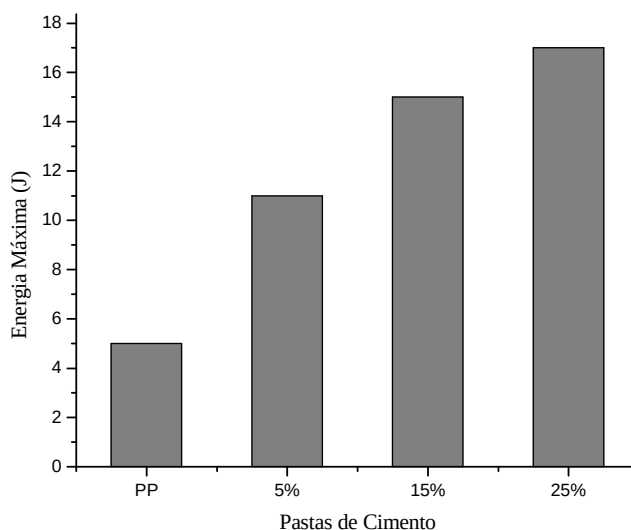


Figura 2- Energia de fratura das pastas de cimento.

Através das análises da composição química das pastas por EDX pode-se calcular a razão CaO/SiO_2 das pastas de cimento (Figura 3). A razão CaO/SiO_2 das pastas com 40% BWOC de sílica flour e das pastas com poliuretana ficaram próximas a 1, sugerindo manutenção da resistência das pastas a elevadas temperaturas por ausência de retrogressão.

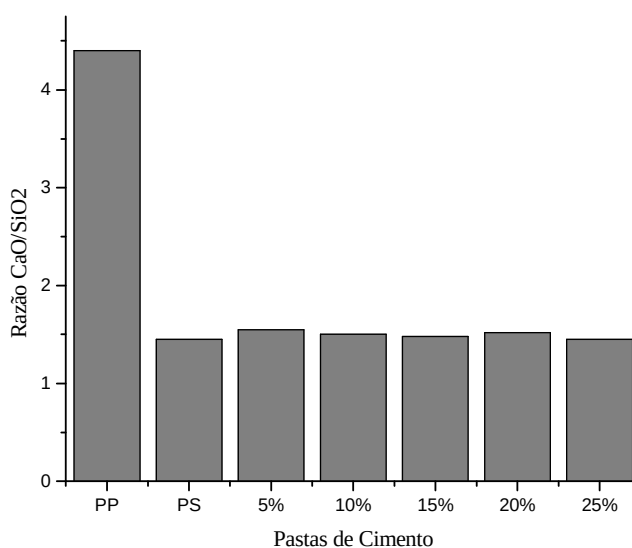


Figura 3- Razão CaO/SiO_2 das pastas estudadas.

Na análise termogravimétrica da poliuretana pode-se observar dois estágios de decomposição distintos (Figura 4). O primeiro ocorre a aproximadamente 145 °C com perda mássica de aproximadamente 65 %, atribuído à água residual presente no polímero disperso, já que para serem feitas às análises, utilizou-se o látex em dispersão aquosa. O segundo evento, referente ao pico de pirólise do polímero, ocorre a aproximadamente 400 °C com perda de massa de 33,48% e se completa próximo a 500°C. Esse evento térmico é atribuído à quebra da ligação uretana até a perda de massa do isocianato (-NCO) próxima a 500°C (Mothé e Azevedo, 2002).

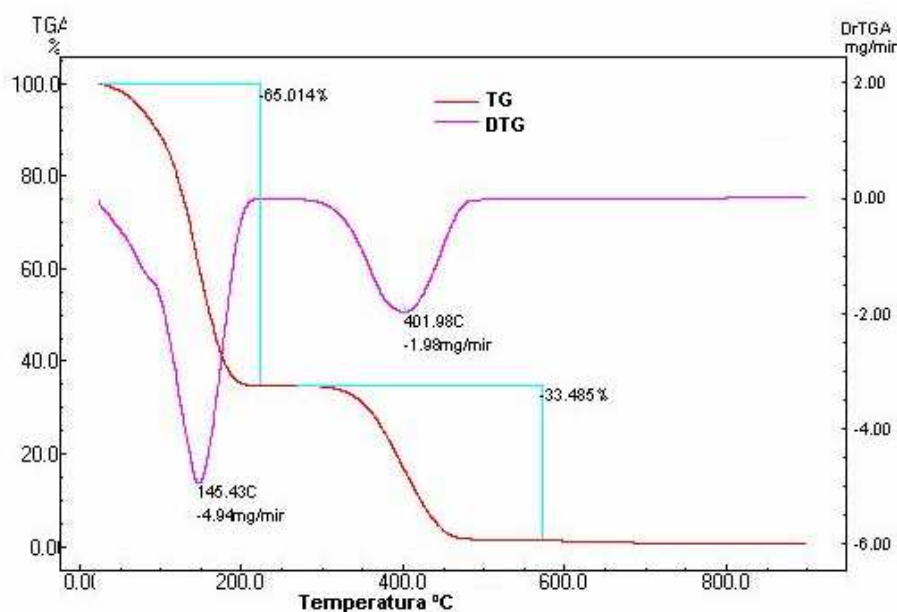


Figura 4- Curva de TG/DTG da Poliuretana

Esse comportamento é típico de um polímero de condensação e a degradação da poliuretana segue a seguinte ordem: primeiro a quebra da ligação uretana formando isocianato e álcool ou éter, seguido da formação de aminas primárias, secundárias ou olefinas, que finalmente se degradam em dióxido de carbono e nitrogênio (Van Krevelen, 1992). De maneira geral, observa-se que a poliuretana apresenta estabilidade térmica superior à temperatura de 200°C.

Conclusões

Tendo em vista os resultados dos testes de resistência à compressão, das análises da composição química das pastas por EDX e da análise Termogravimétrica/Termogravimétrica diferencial da poliuretana, pode-se concluir que:

- A adição de 40% BWOC de sílica flour mostrou ser indispensável à otimização de sistemas de pastas para poços HPHT, visto que a mesma previne a retrogressão do cimento;
- A formação de matriz polimérica nas pastas de cimento com poliuretana reduz a resistência à compressão, mas aumenta a energia de fratura do material;
- O aumento da concentração de poliuretana nas pastas de cimento promoveu um aumento da energia de fratura;
- A razão CaO/SiO_2 da pasta com 40 %BWOC de sílica flour e das pastas com poliuretana foi próxima a 1, sugerindo manutenção da resistência das pastas a elevadas temperaturas por ausência de retrogressão;
- A poliuretana apresentou estabilidade térmica superior à temperatura de 200 °C ;
- O sistema cimento/sílica/polímero apresenta grande capacidade de suportar os elevados níveis de tensões existentes em poços HPHT.

Agradecimentos

À PETROBRAS pelo apoio financeiro à realização do presente estudo.

Referências

BEZERRA, U. T. Compósitos Portland-Biopolímero para Cimentação de Poços de Petróleo. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais – UFRN, 2006.

CAMPOS, G., SIMÃO, C.A., TEIXEIRA, K.C., Conceição, A.C.F. Curso de cimentação primária, 2002.

MENZEL, C.A. “Studies of High Pressure Steam Curing of Tamped Hollow Concrete Block”, J. Amer. Concrete Inst. (1935) 7, 64.

MOTHÉ, C.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais, Editora ieditora, volume 1, São Paulo, 2002.

MUELLER, D.T. Producing Stress-Resistant High-Temperature / High-Pressure Cement Formulations Through Microstructural Optimization, paper SPE 84562, 2003.

NASCIMENTO, J.H.O. Adição de Poliuretana não iônica a cimento Portland especial para Cimentação de Poços de Petróleo. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da UFRN – 2006.

NELSON, E.B. Well cementing, Saint-Etienne: Schulumberger Educational Services, 1990.

PETRIE, E. M. Polymer Modified Portland Cement Adhesives and Grouts, 2002.

VAN KREVELEN, D.W. Properties of Polymers, Editora Amsterdam, 3 ed., Elsevier Science, 1992.

Normas ABNT

ABNT - Normas destinadas à cimentação de poços de petróleo: Preparação e Homogeneização das pastas (NBR-9826). Rio de Janeiro, 1993.