

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo comparativo da resistência mecânica de pastas de cimento com adição de sílica ativa, metacaulim e resíduo da indústria do beneficiamento de caulim

AUTORES:

Diniz, H.R.P.; Silva, T.C.B.A.; Pinto, E.N.M.G.; Martinelli, A.E.

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 COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA, METACAULIM E RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO BENEFICIAMENTO DE CAULIM

Abstract

Cementing operations are responsible for the isolation of the oilwell with respect to neighboring rock formations, maintaining the integrity of the borehole and producing formations. To assure that the cement slurries fulfill a series of basic requirements, it is often necessary to add chemical admixtures as a function of the characteristics of the well or operation. The mechanical strength is an important property of hardened cement slurries. Over time, hardened cement slurries lose their strength due to external agents such as temperature and acidic solutions in reservoirs. This phenomenon is called retrogression of the cement. To avoid the retrogression, it is common to add 40% of active silica to the composition of the slurry, since the size of silica particles is much lower than that of Portland cement particles, which promotes pozzolanic reactions at the microscopic level. Different materials with high concentrations of silica can also be used as anti-retrogression agents, such as metakaolinite, i.e., calcined kaolin. Its main mechanisms often spare the use of setting accelerators. Slurries gain strength in the early hours and depict maximum adhesion to the substrate (rock, clay or old cement). In the beneficiation of kaolin, large volumes of waste rich in kaolinite, muscovite mica and silica are usually found, causing intensive environmental impact, thus justifying the efforts to find rational solutions to this problem. This work aimed at studying the effect of the addition of active silica, metakaolinite and the residue of beneficiation of kaolin on the mechanical properties of oilwell cement slurries after setting for 7 days at 38 °C. 10% to 40% BWOC of each material was used. All compositions depicted an improvement in the mechanical properties. The best performance was noticed using active silica.

Keywords: Oilwell cementing, residues, metakaolinite, active silica, mechanical strength.

Introdução

A cimentação é uma das operações mais importantes realizadas em um poço de petróleo. Ela ocorre após o término da perfuração com o objetivo de compor a vedação entre as zonas permeáveis ou até mesmo em um único intervalo permeável, impedindo a intercomunicação de fluidos da formação que ficam por trás do revestimento, bem como propiciar suporte à coluna de revestimento. (THOMAS, 2001)

A operação de cimentação é realizada após a descida da coluna de revestimento, com o objetivo de preencher o espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço, de modo a fixar a tubulação e evitar possíveis migrações de fluidos. (NELSON, 1990). As pastas de cimento contidas na unidade de cimentação são colocadas por bombeio pelo interior da própria tubulação de revestimento. (THOMAS, 2001). Este caminho ocorre em “U”, havendo um diferencial de pressão entre o interior da coluna e o anular que favorece a subida do fluido de perfuração e da pasta de cimento.

Pastas de cimento são misturas de cimento Portland, água e aditivos, usadas com a finalidade de se obter propriedades físicas e químicas específicas, destinadas à operação de cimentação de poços

petrolíferos. São, tradicionalmente, compostas por duas fases reativas, cimento (fase dispersa) e água de mistura (fase contínua). Portanto, as propriedades do sistema resultante serão decorrentes da interação química entre elas. (GARCIA, 2007)

As pastas de cimento são projetadas para atender as exigências em três situações distintas: preparação, deslocamento e pós-colocação no anular. Para o bombeamento de uma pasta de cimento para dentro do poço são necessárias propriedades químicas e físicas apropriadas que permitam seu deslocamento através de um anular. (GARCIA, 2007)

Sendo as pastas um sistema reativo, significa exatamente que seu comportamento tem influencia das três variáveis: tempo, pressão e temperatura, que atuam de forma combinada sobre as propriedades dos materiais, sendo que a pasta de cimento depende, também, do processo de cura. (GARCIA, 2007).

Um dos problemas que afetam a qualidade da cimentação de poços é a injeção de vapor. O método consiste na injeção de vapor superaquecido no reservatório formando um banco de vapor que se condensa e transfere calor para o óleo, para a água e para a própria rocha, inclusive as das camadas adjacentes. Apresenta dois modos de operação: cíclico e contínuo. O modo cíclico alterna fases de injeção e produção num mesmo poço, enquanto que no modo contínuo a injeção permanece num mesmo poço injetor até os poços produtores vizinhos serem atingidos pelo banco de alta temperatura. Normalmente, a fase cíclica precede a contínua, sendo considerada apenas uma coadjuvante no processo de aumentar a recuperação de petróleo, (LACERDA, 2000). A alta temperatura provocada no reservatório a partir da injeção de vapor pode danificar a cimentação, porque as fases formadas no cimento são alteradas de acordo com cada temperatura a que a pasta endurecida está exposta. O maior dano encontrado é na propriedade mecânica porque há formação de uma fase chamada tobermorita, que é a mudança da fase CSH a partir de 110°C, que faz com que a pasta apresente a redução de sua resistência mecânica. Assim se faz necessário o uso de uma fonte extra de sílica para evitar a formação da fase tobermorita e a bainha cimentante continue íntegra. Comumente na cimentação de poços de petróleo usa-se sílica ativa em uma concentração de 40% em peso, para combater a retrogressão da pasta de cimento.

A sílica ativa é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de levada pureza e carvão, em forno elétrico de eletrodos de arco submerso. Esse subproduto é um dióxido de sílica amorfa (SiO_2), a qual é gerada como um gás dentro dos fornos elétricos durante a redução do quartzo puro. O SiO que se desprende na forma de gás se oxida e condensa em um material composto de partículas esféricas extremamente pequenas, com aspecto vítreo e alta reatividade. Os principais fatores da sílica ativa são granulometria, área específica e a pozolanicidade, função da sua característica amorfa. A sílica ativa deve ser amorfa (teor de SiO_2 maior que 85%) e possuir área específica extremamente alta. Em compostos cimentícios, a sílica ativa atua de duas maneiras. A primeira que aqui se descreve é a reação química conhecida como reação pozolânica. A hidratação do cimento Portland produz muitos compostos, entre eles o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). O gel de C-S-H é bem conhecido como sendo a fonte de resistência no concreto. Quando a sílica ativa é adicionada no concreto fresco, ela reage quimicamente com o CH para produzir uma quantidade adicional de C-S-H, inclusive com características superiores, do ponto de vista de adesividade, àquele produzido pela simples hidratação do cimento Portland, aumentando a resistência à compressão e a resistência química. A zona de interface da pasta e do agregado é aumentada, resultando em altas resistências à compressão. Esse adicional C-S-H produzido pela sílica diminui os vazios e transforma a fase CH, culminando num material muito resistente ao ataque de diversos agentes agressivos. A segunda função da sílica ativa é o efeito fíler. Como a sílica ativa de Fe-Si é cerca de 100 a 150 vezes menor que uma partícula de cimento, ela poderá preencher vazios criados pela água livre na matriz. Essa função, chamada

empacotamento, refina a microestrutura do concreto, criando uma estrutura porosa muito mais densa. Por ser muito mais fina que o cimento, ela cria a necessidade de se adotar técnicas específicas em sua manipulação. Também, por ser uma partícula muito fina, requer aumento no consumo de água do concreto para manter uma trabalhabilidade que proporcione facilidade de preenchimento de moldes, principalmente para altos teores de substituição. (SILVA e LIBORIO, 2005)

Outras fontes de sílica como caulim, metacaulim e rejeitos de argilas ricos em sílica podem ser utilizadas para evitar a perda das propriedades mecânicas da pasta de cimento, reduzindo o custo total da pasta.

Um subproduto do caulim é o rejeito produzido na fabricação do caulim. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$, formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. A indústria da mineração e beneficiamento de caulim é um importante segmento da indústria mineral com importante papel econômico e social, entretanto, produz uma enorme quantidade de resíduo por ano, podendo causar sérios impactos ambientais. Dois tipos de resíduos são gerados pela indústria de processamento do caulim, um oriundo da primeira etapa do beneficiamento, separação da areia do minério caulim, que representa cerca de 70% do total do resíduo produzido e é gerado pelas empresas mineradoras em etapa logo após a extração. O outro resíduo origina-se na segunda fase do beneficiamento, que compreende processos de tratamento a úmido que objetivam separar a fração fina do minério purificando o caulim, mas que geram um resíduo na forma de lama (SOUZA, 2007). Os resíduos produzidos no beneficiamento do caulim são ricos em sílica.

O beneficiamento do caulim produz diversos subprodutos ricos em sílica. O metacaulim é uma pozolana de alta reatividade originada da calcinação entre 700 °C e 800°C do caulim. O metacaulim, tanto o comum quanto o de alta reatividade, provem de certos tipos de argilas, sendo deste modo classificado, segundo a NBR 12653 (1992), como uma pozolana do tipo N. É uma pozolana constituída basicamente por compostos a base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) em fase amorfa (vítrea), que reagem com o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) presente nas pastas de cimento, formando compostos quimicamente estáveis e mecanicamente mais resistentes. O metacaulim de alta reatividade se posiciona entre as partículas de cimento preenchendo os vazios (ação microfiller), proporcionando uma matriz densa e homogênea, com reduzido volume de vazios, melhorando as propriedades mecânicas, de durabilidade e resultarem numa redução ou até mesmo na eliminação da segregação da pasta de cimento. Além deste efeito, a pozolana age como ponto de nucleação para os produtos de hidratação, resultando no refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento devido às reações químicas e físicas. (GARCIA, 2007).

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de sílica proveniente da sílica ativa, metacaulim e resíduo de caulim nas propriedades mecânicas da pasta comparadas com a pasta cimento e água. Para atingir o objetivo serão realizados testes de resistência à compressão com corpos de prova curados por 7 dias, em banho Maria, na temperatura de 38°C. A concentração das fontes de sílica utilizadas para realização dos testes variam de 10% a 40% em relação ao peso de cimento.

Metodologia

3.1 Materiais Utilizados

Para realização do preparo da pasta cimentantes neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Cimento Portland
- b) Água destilada
- c) Três aditivos: sílica com densidade de $2,66 \text{ g/cm}^3$, metacaulim com densidade de $2,44 \text{ g/cm}^3$ e resíduo de caulim com densidade de $2,90 \text{ g/cm}^3$.

Através das densidades destes três aditivos, foram calculadas as concentrações de cada um deles por cálculos e o respectivo valor do fator água-cimento. Todos esses cálculos são efetuados de acordo com a norma API RP 10B. Como pasta de referência, utilizou-se uma formulação contendo apenas cimento (765,67g) e água (355,91g). A tabela abaixo mostra os valores em peso do cimento, da água e do aditivo para cada concentração.

Tabela 1 – Valores para a concentração, fator água-cimento e aditivo

%	Pasta	Sílica (g)	%	Pasta	Metacaulim (g)	%	Pasta	Resíduo de caulim (g)
10%	Cimento	-	10%	Cimento	704,53	10%	Cimento	698,39
	Água	-		Água	346,59		Água	353,54
	Aditivo	-		Aditivo	70,45		Aditivo	69,84
20%	Cimento	-	20%	Cimento	652,44	20%	Cimento	641,99
	Água	-		Água	338,65		Água	351,19
	Aditivo	-		Aditivo	130,49		Aditivo	128,40
30%	Cimento	-	30%	Cimento	607,52	30%	Cimento	594,01
	Água	-		Água	331,80		Água	349,36
	Aditivo	-		Aditivo	182,26		Aditivo	178,20
40%	Cimento	560,24	40%	Cimento	568,39	40%	Cimento	552,71
	Água	337,24		Água	325,83		Água	347,78
	Aditivo	224,10		Aditivo	227,36		Aditivo	221,08

3.2. Métodos Utilizados

3.2.1 Caracterização da matéria-prima

Foi realizada análise de espectrômetro de energia dispersiva (EDX) para verificar os componentes químicos de cada aditivo utilizado. O ensaio de granulometria foi realizada para saber o tamanho das partículas a 90% e o diâmetro médio usando o agente dispersante a água. Foram utilizadas peneiras de 0.30 a 400.0 μm . O equipamento utilizado foi o granulometro CILAS 920.

3.2.1 Caracterização da pasta endurecida

As pastas foram misturadas em um misturador Chandler modelo 80 – 60. Em seguida, foi realizada a mistura a uma velocidade inicial de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, lançando-se o cimento em 15 s, durante os quais a velocidade foi mantida constante. Após todo cimento ter sido ininterruptamente adicionado ao sistema água/aditivos, deu-se continuidade a agitação a uma velocidade alta $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$ durante 35 s, de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B. Logo após a pasta foi vertida em três moldes plásticos de forma cúbica com 50 mm de aresta, para cada formulação, fechados e imersos em água em banho termostático Nova Ética Modelo 500/3DE, que possui dimensões adequadas à imersão completa dos moldes e também um sistema de circulação realizado por um agitador (NBR 9831, 2006) a uma temperatura de 38°C durante 7 dias. Depois de

curados, os corpos-de-prova foram removidos do banho e desmoldados. Depois foram enxutos com papel absorventes e suas dimensões foram medidas com um paquímetro para avaliar possíveis rebaixamentos, não ultrapassando cinco minutos nessa etapa. A ruptura dos mesmos foi realizada em uma máquina universal de ensaios Shimadzu Autograph modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2. Os ensaios de resistência à compressão foram feitos em temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A seguir, encontram-se os resultados obtidos durante a realização dos ensaios, seguido de suas respectivas discussões.

Para caracterização da matéria prima foram realizados testes de espectrômetro de energia dispersiva - EDX (tabela 1) e distribuição granulométrica. Na análise da composição química das cargas adicionadas verifica-se que a sílica ativa apresenta mais de 92% de sua composição de SiO_2 , já o resíduo de caulim apresenta 61,397% e o metacaulim 45,766%, significando que a adição dessas cargas podem melhorar as propriedades mecânicas das pastas de cimento.

Tabela 1 – Composição químicas do resíduo de caulim, metacaulim e sílica ativa.

	Resíduo de caulim	Metacaulim	Sílica ativa
SiO_2	61,397	45,766	92,265
Al_2O_3	31,492	46,779	1,585
K_2O	4,362	0,821	0,00
SO_3	1,566	1,60	3,830
Fe_2O_3	0,929	2,969	0,271
Outros	0,254	2,065	2,049

A distribuição granulométrica dos materiais esta ilustrada na figura 1. Foi observado que os três materiais apresentaram partículas tipicamente pequenas. A sílica ativa com diâmetro médio de 32.17 μm , o metacaulim com 9.80 μm , e o resíduo de caulim com 14.97 μm .

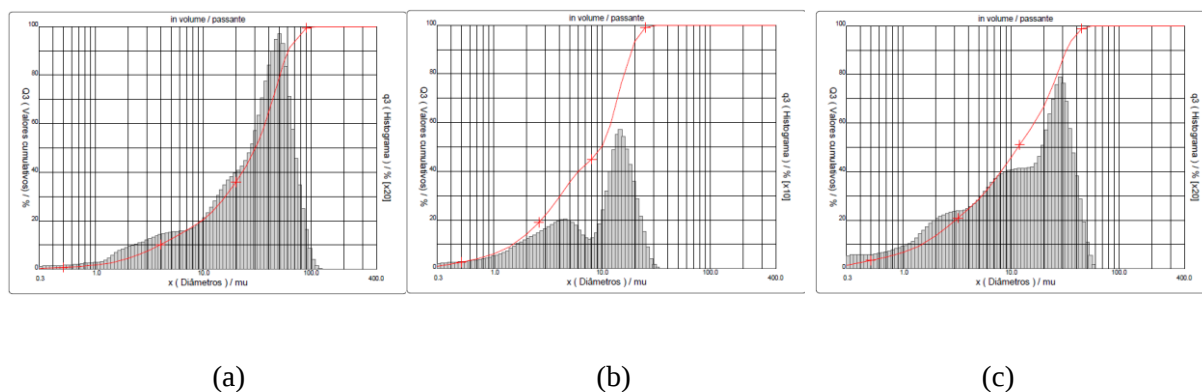


Figura 1 – Curva granulométrica (a) Sílica ativa; (b) Metacaulim; (c) Resíduo de caulim

Na realização do ensaio de resistência mecânica foram analisados dois parâmetros: tensão máxima (T_{máx}) e energia para o máximo (E_{máx}). A figura 2(a) apresenta o gráfico da tensão máxima em função da concentração do aditivo e a figura 2(b) apresenta o gráfico da energia para o máximo em função da concentração do aditivo.

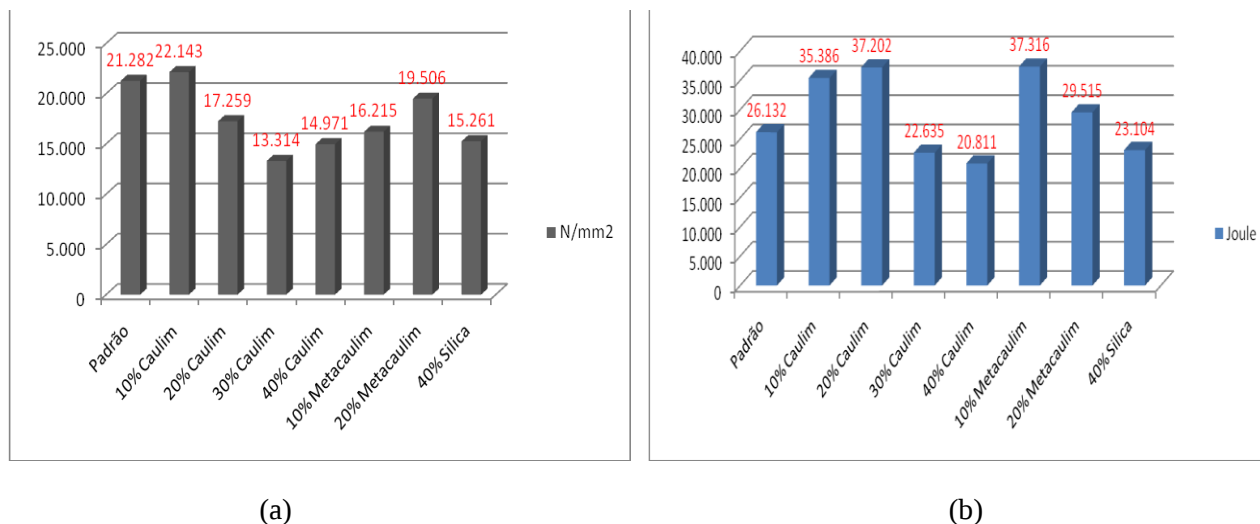


Figura 2 – (a) Tensão máxima em função da concentração do aditivo; (b) Energia para o máximo em função da concentração do aditivo.

A partir do gráfico de tensão máxima observa-se que a adição de resíduo de caulim apresentou melhores propriedades mecânicas em relação à pasta padrão, sendo o melhor desempenho a adição de 10% em peso do material em relação à massa de cimento. Só foi possível adicionar 10% e 20% de metacaulim na pasta porque a mesma torna-se muito viscosa, dificultando a mistura e homogeneização, sendo necessária a adição de um aditivo dispersante para melhorar a fluidez da pasta, sendo que este não era o objetivo do estudo. A sílica foi adicionada em apenas 40% em peso de cimento porque essa é a concentração comumente usada em poços que requerem a adição de sílica ativa. A sílica não aumentou a resistência mecânica da pasta, mas seu principal objetivo é impedir a redução dessa propriedade em altas temperaturas.

Observou-se que assim como a tensão máxima, o melhor desempenho para a energia de fratura foi do resíduo de caulim, com a adição de 10% e 20%. Isso se deve à melhor distribuição granulométrica das partículas do material e o baixo diâmetro médio das partículas do resíduo, que permite a melhor acomodação dos grãos, diminuindo o número de vazios da pasta endurecida. A adição de metacaulim também resultou em altas energias de fratura, mas isso se deve porque o metacaulim é um material muito leve e o volume de material adicionado é alto deixando a pasta bastante viscosa diminuindo o número de vazios, porém não permitindo que a água existente na pasta seja suficiente para hidratar todo o cimento diminuindo a sua força máxima.

Conclusões

A partir dos resultados concluiu-se que a adição de metacaulim não melhora as propriedades mecânicas da pasta de cimento, porém a adição de 10% e 20% do resíduo de caulim aumentou a

tensão máxima e a energia de fratura das pastas. Com base nos materiais testados o resíduo de caulim apresentou melhor desempenho.

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer a Petróleo Brasileiro S/A – Petrobras e a ANP, pelo suporte financeiro e a Companhia CIMESA-SE pelo fornecimento de cimento utilizado no trabalho.

Referências Bibliográficas

LACERDA J. A. **Curso de métodos térmicos analíticos**. E e P - RNCE/GERET/GEREV-II, Natal, outubro, 2000.

NELSON, E.B., **WELL CEMENTING**, Saint-Etienne: Schlumberger Educational Services, 1990.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2ª. ed. , Editora Interciência – 2001.

GARCIA, M. I. **Adição de biopolímero em pasta de cimento para utilização em poços de petróleo**. Curitiba 2007. 107f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciencia dos Materiais.) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Parana.

QUEIROZ, G. O. de **Otimização da injeção cíclica de vapor em reservatórios de óleo pesado**. Natal 2006. 119 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

QUEIROZ, G. O.; BARILLAS, J. L. M.; DUTRA JR, T. V.; MATA, W.; BARROS NETO, E. L. **“Influência da cota de vapor no processo de injeção cíclica de vapor”** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador 2005.

SILVA, F. G. DA e LIBORIO, J. B. L. **“Drabilidade do concreto de alto desempenho com sílica de FE-SI ou silício metálico em ambientes marinho”** VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias. Vol. 15, nº 2, p. 35-47, 2005.

SILVA, F. A. N. G. da **“Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)”** Rio de Janeiro 2007. 70f.. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MORAES, M. L. V. N. de **“Aproveitamento de resíduo do beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico”** Natal 2007. 152f.. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUZA, L. L. de **“Aproveitamento de resíduo de caulim cerâmica branca”** Natal 2007. 92f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte.