

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE PASTAS COMPÓSITAS
CIMENTO/SÍLICA/POLIURETANA PARA POÇO DE PETRÓLEO DE ALTA TEMPERATURA

AUTORES:

Bárbara Taciana de Vasconcelos Cavalcanti, Antonio Eduardo Martinelli, Julio Cezar de Oliveira Freitas e Dulce Maria de Araujo Melo.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE PASTAS COMPÓSITAS CIMENTO/SÍLICA/POLIURETANA PARA POÇO DE PETRÓLEO ALTA TEMPERATURA.

Abstract

Cement slurries for *HT* oilwells require superior control of the thermomechanical properties of the material to prevent strength retrogression above 110 °C (230 °F). The addition of colloidal silica is the most common method to prevent retrogression. With the addition of silica, the hydration reaction of the cement is driven towards the formation of strong crystalline phases from C-S-H. For the same application, polymeric admixtures have been used to reduce the permeability and prevent gas migration. Therefore, the objective of the present study was to prepare and characterize low permeability high strength Portland slurries containing silica and polyurethane. The results revealed that the strength of hardened slurries improved and the permeability decreased with the combined addition of both admixtures.

Keywords: Permeability, oilwell cementing, silica, poliuretana.

Introdução

Pastas de cimento Portland são extensamente usadas na cimentação de poços de petróleo com o objetivo de promover a vedação entre as zonas permeáveis ou até mesmo em um único intervalo permeável, impedindo a intercomunicação de fluidos da formação (gás e água) que ficam por trás do revestimento, bem como propiciar suporte à coluna de revestimento (Nascimento, 2006). A migração de gás da formação para o anular nas operações de cimentação é um sério problema em poços de petróleo. Durante a operação em si, pode ocorrer contaminação da pasta com o gás, que tende a migrar para a superfície comprometendo a segurança da operação. Além disso, pode haver canalizações na bainha de cimento após a sua cura. Por este motivo, se faz necessário o estudo de pastas de cimento que apresentem baixa permeabilidade e porosidade, garantindo maior isolamento zonal, e trazendo benefícios econômicos e ambientais para a atividade de E&P.

O emprego do conhecimento dos processos de hidratação do cimento Portland em temperaturas próximas da ambiente é limitado para altas temperaturas. Quando submetido a temperaturas superiores a 110 °C, o cimento Portland hidratado apresenta perda significativa de resistência à compressão. Segundo Mehta & Monteiro (1994) este fenômeno é conhecido por retrogressão da resistência. Médurin (2008) estudou que a adição de materiais silicosos ou pozolanas ajuda a prevenir a retrogressão do cimento, decorrente do elevado conteúdo de cálcio. Com a adição de sílica, a relação molar CaO/SiO_2 diminui, provocando a formação de outras fases cristalinas com alta resistência mecânica e baixa permeabilidade Médurin (2008). De acordo com Nelson (1990), para minimizar os efeitos da retrogressão, adiciona-se até 40% de sílica cristalina em substituição ao cimento, com o objetivo de incrementar a reação pozolânica.

Como já dito pastas de cimento formuladas a partir de cimento Portland permitem a migração de gás através da bainha de cimentante. Disto decorrem problemas ambientais, de segurança do poço e produção descontrolada. Desta forma, são pesquisadas formulações de cimento contendo aditivos que diminuam a porosidade comunicante e, conseqüentemente, a permeabilidade de cimentos, para evitar a migração de gás, mas mantendo-se, ao mesmo tempo, as características físico-químicas e mecânicas das pastas convencionais. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a formulação de composições cimentantes contendo Portland, sílica e poliuretana visando pastas curadas com baixa permeabilidade e alta resistência mecânica.

Metodologia

Pastas de cimento contendo cimento e água de mistura foram preparadas utilizando cimento Portland especial (Cimento Sergipe S.A., Laranjeiras, SE), água potável, sílica e emulsão aquosa de óleo dimetil-polisiloxano para evitar a formação de bolhas. Para efetuar a mistura da pasta, utilizou-se um misturador Chandler modelo 80-60. Foram adicionados ao misturador água, antiespumante e poliuretano (concentração fixa de 8,5%). Em seguida, foi realizada a mistura a 4000 ± 200 rpm, lançando-se o cimento com a adição de sílica variando de 0 a 40% BWOC durante 15 s. Após todo cimento ter sido adicionado ao sistema água/aditivos, deu-se continuidade a agitação a alta velocidade (12000 ± 500 rpm) durante 35 s, de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10A.

As amostras para realização do teste de permeabilidade foram curadas em banho termostático por 7 dias a 47 °C. Posteriormente elas foram colocadas em estufa por 24 h a 100 °C para completa secagem. Antes da realização do teste, as amostras foram lixadas nas bases para garantir planicidade. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em um permeabilímetro Ultra Perm™ 500 (Core Lab). Neste ensaio, a permeabilidade é medida através do fluxo de nitrogênio através de um corpo cilíndrico de diâmetro 1,5 pol.

A porosidade aparente foi estimada utilizando-se os mesmos corpos de prova confeccionados no ensaio de permeabilidade. Foi empregado o método de Arquimedes em corpos de prova curados utilizando-se como fluido de imersão a água na temperatura ambiente. Além das medições realizadas para o cálculo, os corpos de prova foram pesados imersos em água, após 24 h submersos, a fim de se calcular a porosidade aparente, pela equação (1):

$$PA (\%) = (MU - MC) / (MU - MI) \quad (1)$$

Onde:

MU = Massa de corpo de prova saturado (g)

MC = Massa de corpo de prova curado (g)

MI = Massa de corpo de prova imerso em água (g)

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados utilizando-se três moldes cúbicos de 50 mm de aresta. As faces laterais do molde eram suficientemente rígidas para evitar sua deformação ABNT-9828, (1993). Os moldes plásticos foram curados a 48° C em banho termostático com água. Após 7 dias de imersão, os moldes foram removidos do banho. Os corpos-de-prova foram enxutos com papel absorvente e medidos com um paquímetro para avaliar possíveis rebaixamentos. A ruptura dos mesmos foi realizada em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu Autograph Modelo AG-I, e controlada pelo programa TRAPEZIUM 2. Utilizou-se microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 para análise microestrutural das amostras de cimento curadas.

Resultados e Discussão

De acordo com os resultados obtidos para permeabilidade e porosidade das pastas formuladas representados na figura 1. Os resultados mostraram que com o aumento do teor de sílica na pasta de cimento, houve significativa redução do volume de poros. Segundo AİTCIN 2000 e MEHTA,P.& MONTEIRO 1994 a redução do volume de poros nas pastas com sílica pode ser atribuída, essencialmente, ao preenchimento dos vazios capilares (efeito filler) e ao efeito pozolânico desta adição na matriz de cimento, pois à medida que a sílica reage com o hidróxido de cálcio, o produto da reação (C-S-H) tampona os vazios dos capilares do cimento, reduzindo sua permeabilidade. De acordo com LARBI bons valores de permeabilidade para cimentos usados em poços de petróleo estão na faixa

de até 0,1 mD. Esta faixa de valores é representada na Figura 1 por uma linha vermelha. A pasta com 40% de sílica e 8,5% de PU, representada na Figura 1 por um quadrado laranja, apresenta permeabilidade na faixa de aproximadamente 0,058 mD.

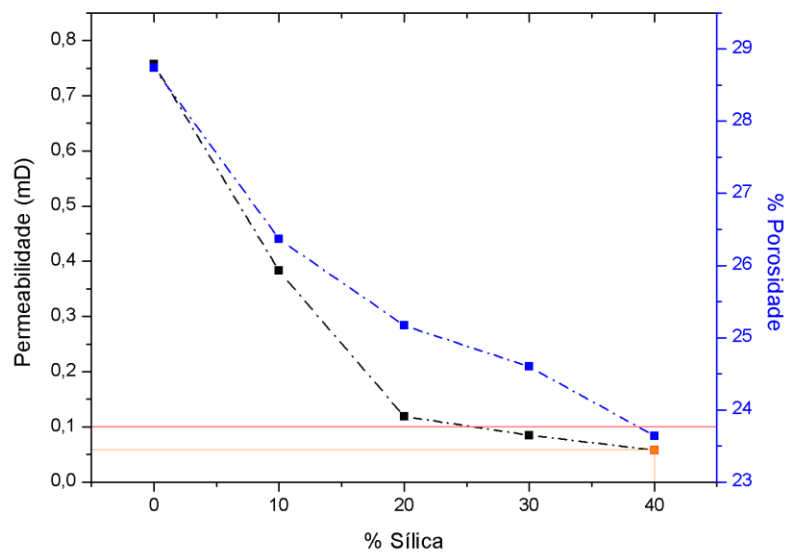


FIGURA 1 – Curvas de permeabilidade e porosidade em função da concentração de sílica na Pasta de Cimento.

Na pastas padrão sem sílica e com 8,5% de poliuretana, as reações de hidratação do cimento produziram bolhas que se dispersaram na massa, gerando uma grande quantidade de poros, conforme pode ser observado na Figura 2. Dessa maneira, a permeabilidade da pasta foi alterada significativamente com a adição de poliuretana. Quando adicionada conjuntamente sílica e poliuretana, foi verificada uma maior eficiência na redução do volume de poros comunicantes, como mostrado na Figura 3.

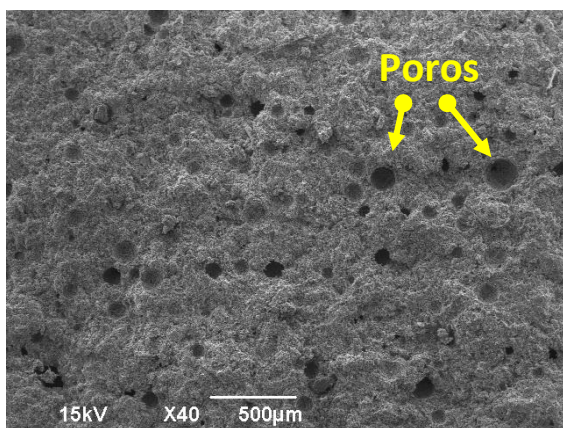


FIGURA 2 – Porosidade de pasta com poliuretana.

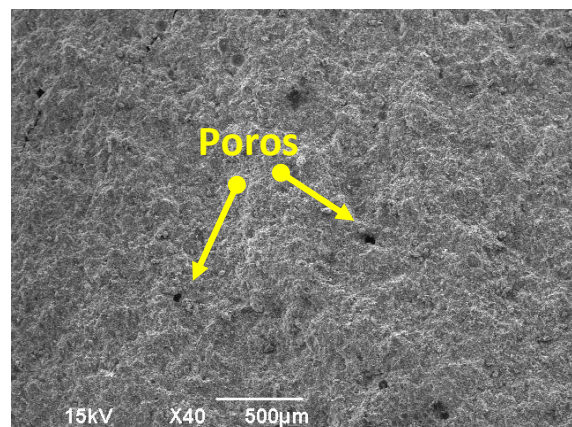


FIGURA 3 – Porosidade de pasta com poliuretana e sílica.

Dentre as pastas analisadas, as que utilizaram conjuntamente sílica e poliuretana apresentaram maior eficiência na redução da porosidade.

Com relação aos resultados dos ensaios de resistência mecânica, observou-se que com o aumento da concentração de sílica a resistência à compressão das pastas formuladas foi aumentada (figura 4). Isto ocorre devido à reação pozolânica da sílica com o hidróxido de cálcio (produzido na hidratação do cimento) que proporciona estruturas mais resistentes, devido a conversão de cristais grandes e menos resistentes de Portlandita (Ca(OH)_2) pela fase silicato de cálcio hidratado (CSH), que tem maior contribuição na resistência mecânica do cimento. Pode-se ainda considerar que deve haver um maior refinamento da estrutura de poros proporcionado pelo tamanho reduzido das partículas de sílica. Observa-se, também, a influência desta característica através do efeito microfiller.

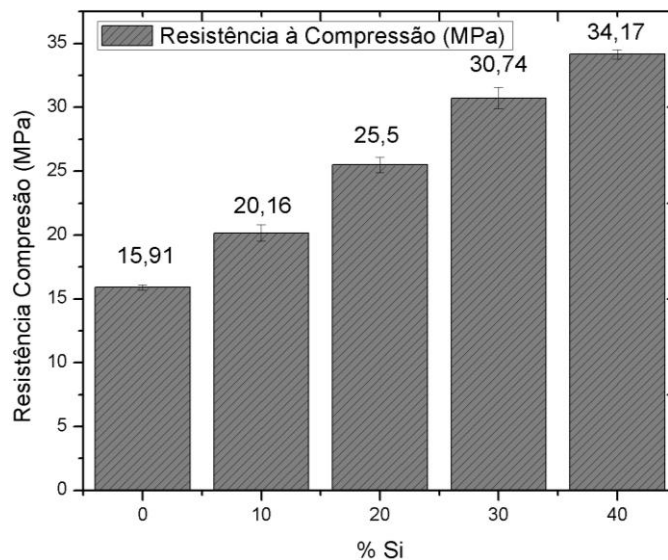


FIGURA 4 - Resistência à compressão em função da concentração de sílica (cura a 48° C).

Observe também na Figura 5 que o aumento da concentração de poliuretano diminui a resistência à compressão das pastas formuladas. Nas pastas modificadas com PU também foi observada a redução do teor de CH. Esse efeito é provocado pelo látex que tem efeito retardante, dificultando a formação de cristais de etringita, aumentando a maturidade da pasta e a quantidade de água na microestrutura de cimento.

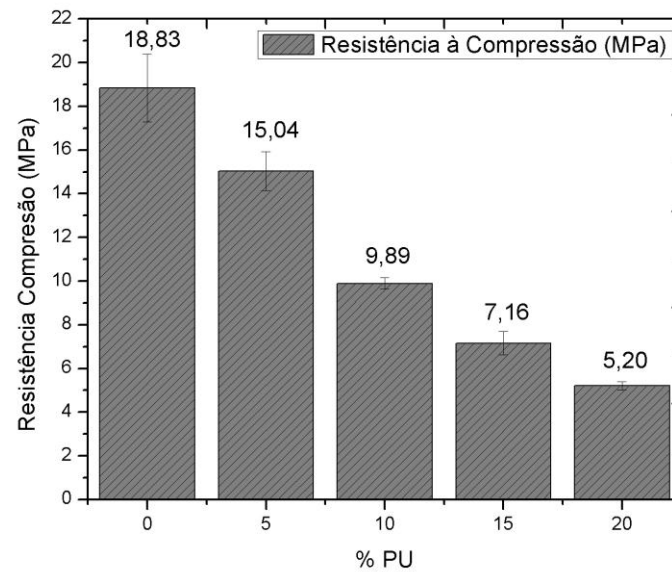


FIGURA 5 - Resistência à compressão em função da concentração de poliuretana (cura a 48° C).

As Figuras 6 e 7 mostram o teor de Portlandita nas pasta.

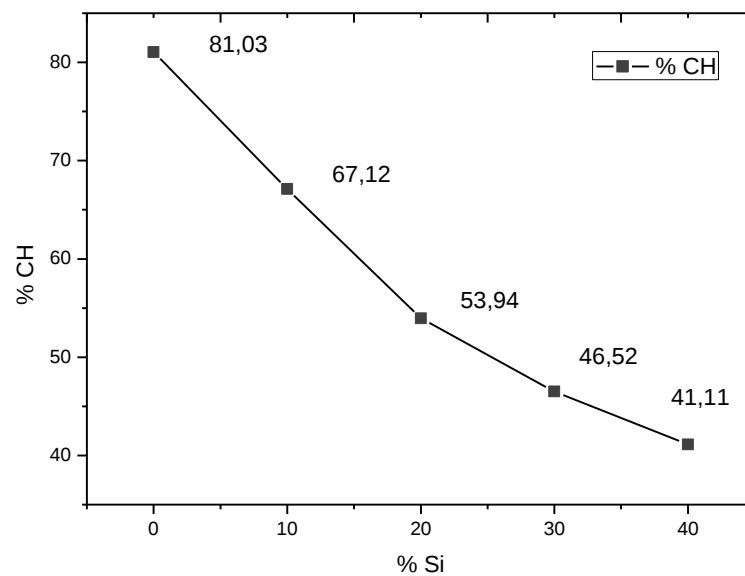


FIGURA 6 - Valor % do pico de CH em função do teor de sílica.

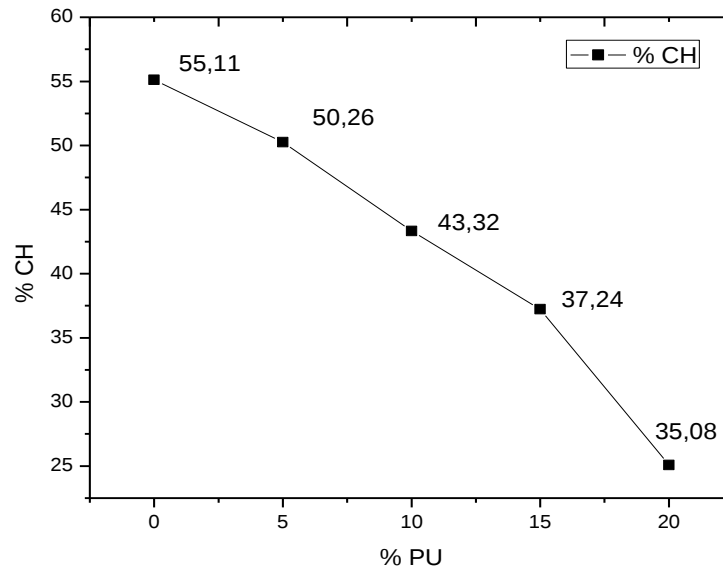


FIGURA 7 - Valor % do pico de CH em função do teor de poliuretana.

A diminuição do hidróxido de cálcio das pastas hidratadas aos 7 dias pode ser verificada no gráfico (Figura 6 e Figura 7) que ocorre devido à influência da sílica e da poliuretana na formação das fases hidratadas do cimento. Essa redução do teor de hidróxido de cálcio explica a diminuição da resistência quando se varia sílica e o aumento de resistência devido o efeito retardante do látex. Os resultados de resistência à compressão foram bons quando se variou a sílica e baixos quando se variou látex no cimento.

Conclusões

Todas as pastas com sílica e poliuretana apresentaram baixos valores de permeabilidade e porosidade. Isto comprova a eficiência da pasta no controle de migração de gás. Além disso, a resistência à compressão das pastas aumenta à medida que a concentração de sílica aumentou. Isso ocorreu devido à reação da sílica com CH (hidróxido de cálcio), resultante da reação de hidratação do cimento, formando mais CSH (silicato de cálcio hidratado) que é responsável pelo aumento de resistência mecânica à compressão. Já a resistência à compressão quando variou a PU diminuiu com o aumento da concentração de poliuretana, devido ao efeito retardante do látex, dificultando a formação de cristais de etringita, aumentando a maturidade da pasta e a quantidade de água na microestrutura de cimento e também devido à maior formação de bolhas e diminuição do teor de cimento na pasta.

Agradecimentos

Ao Petróleo Brasileiro S/A e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturais e B combustíveis (ANP), pelo suporte financeiro e a companhia CIMESA-SE pelo fornecimento de cimento utilizado no trabalho.

Referências Bibliográficas

AÏTCIN, P.C. Concreto de alto desempenho, Ed. PINI, São Paulo, 2000.

LARBI L.A. (1993) – “Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete”. Heron, 38, nº1.

MÉDUCIN, F.; ZANNI, H.; NOIK, C.; HAMEL, G.; BRESSON, B. Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °C) , 2008.

MEHTA,P.& MONTEIRO,P.J.M. Concreto: estruturas, propriedades e materiais São Paulo:Pini,1994.5.

NASCIMENTO, J.H.O. Adição de Poliuretana não-iônica a cimento portland especial para Cimentação de poços de petróleo. Nov.2006. 186p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Orientador: António Eduardo Martinelli. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 2006.

NELSON, E.B. *Well Cementing*. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990.