

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE GRADUAÇÃO

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CIMENTO ADITIVADAS  
COM LÁTEX SBR

**Ramón Victor Alves Ramalho**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jennys Lourdes Meneses Barillas**

Co-orientador: **Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup>. Julio Cezar de Oliveira Freitas**

**Natal/RN, junho de 2015**

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CIMENTO ADITIVADAS  
COM LÁTEX SBR

**Monografia de Graduação apresentada ao  
Departamento de Engenharia do Petróleo do Centro  
de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte como parte dos requisitos para a obtenção  
do grau de Engenheiro de Petróleo.**

Aprovado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2015

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dra. Jennys Lourdes Meneses Barillas  
Orientadora – UFRN

---

Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas  
Membro Examinador – UFRN

---

Prof. M.Sc. Edson de Andrade Araújo  
Membro Examinador - UFRN

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus. Agradeço por todas as oportunidades que antecederam a chegada até aqui. Entendo que fui conduzido e amparado ao longo dos anos na vida profissional e pessoal. Se hoje cumpro mais um passo, é porque Ele me fortaleceu ao longo desta caminhada. Obrigado, meu Deus!

À minha família e especialmente aos meus pais, Raiff e Francisca, que, sem dúvidas, foram o principal canal utilizado por Deus para me abençoar. Agradeço pela condução e o zelo na educação. Agradeço pelos sacrifícios, renúncias e preocupações para o desenvolvimento nossa educação.

À minha orientadora, professora Jennys, pelo empenho em ajudar e estar disponível, mesmo em meio a várias atribuições. Agradeço pela ajuda especial e compreensão.

Ao professor Júlio que desde os primeiros dias em que estive no LabCim me ajudou e vem sempre me ajudando, orientando e ensinando.

Aos amigos do LabCim pelos momentos de aprendizados juntos e também de descontração. A todos que se empenham em manter o laboratório um lugar de plena produção em um clima amigável.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação, tanto em Ciências e Tecnologia, quanto em Engenharia de Petróleo.

*"Bom e justo é o Senhor; por isso mostra o caminho aos pecadores."*

**Salmos 25:8**

RAMALHO, Ramón Victor Alves - **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CIMENTO ADITIVADAS COM LÁTEX SBR**. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, Brasil.

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jennys Lourdes Meneses Barillas**

## RESUMO

---

A bacia Potiguar tem grandes campos de óleo viscoso, onde o método de recuperação utilizado é a injeção de vapor; essa operação é realizada injetando-se vapor diretamente no poço, o que provoca a dilatação do mesmo, promovendo assim falhas no cimento colocado no anular e, conseqüentemente, perda do isolamento hidráulico. Neste caso, o Látex do tipo SBR é utilizado para melhorar a flexibilidade da matriz do cimento reduzindo as falhas por fadiga. No estado fresco, as pastas de cimento devem permanecer fluidas, durante o bombeio, para que seu deslocamento não comprometa os limites de pressões estabelecidos na janela operacional do poço. Assim sendo, os parâmetros reológicos devem ser cuidadosamente acompanhados para evitar problemas operacionais durante a circulação no poço. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento reológico de pastas de cimento aditivadas com Látex SBR. Foram preparadas pastas com concentrações de 1,0; 2,0 e 3,0 gpc (galão por pé cúbico) de Látex. Os parâmetros reológicos (viscosidade plástica, limite de escoamento e forças géis) foram determinados em um viscosímetro Chandler 3500. Os resultados apontaram que com o aumento da concentração do látex SBR, dentre os intervalos determinados, ocorreu um considerável acréscimo nos valores de viscosidade plástica e no limite de escoamento e influência positiva no controle do filtrado. Em relação à resistência a compressão, o Látex SBR atua diminuindo a tensão máxima suportada, contudo aumenta deformação elástica.

Guiding: Prof. Dr<sup>a</sup>. Jennys Lourdes Meneses Barillas

#### ABSTRACT

---

The Potiguar basin has large viscous oil fields, where the recovery method used is steam injection; this operation is done by injecting steam directly into the well, which causes dilatation there, so promoting cement failures placed in the annular and consequently loss of waterproofing. In this case, the use of the SBR latex type, is used to improve the flexibility of the cement matrix reducing fatigue failure. Fresh, the cement slurries must stay fluid during pumping so that its movement doesn't compromise the limits of pressures set on pit well's operating window. Therefore, the rheological parameters should be carefully monitored to avoid operational problems during circulation in the well. This work aims to evaluate the rheological behavior of doped cement slurries with Latex SBR. Slurries were prepared at concentrations of 1.0; 2.0 and 3.0 gallon per cubic foot of latex. Also slurries were compared with fixed concentrations of Latex and with variation of the dispersant additive. The rheological parameters (plastic viscosity, limit of flow and gel strength) was determined in a Chandler 3500 viscometer. The results showed that with increasing concentration of SBR latex, from the certain intervals, there was a considerable increase in the plastic viscosity and the yield value and positive influence on the loss of filtrate. With regard to compression resistance, SBR latex acts decreasing the maximum tension, but elastic deformation increases.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
1.2.1 Objetivos Gerais.....	11
1.2.2 Objetivos Específicos .....	11
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 CIMENTO PORTLAND</b> .....	<b>12</b>
2.1.1 Conceito.....	12
2.1.2 Composição .....	12
2.1.3 Tipos de Cimento Portland .....	14
2.1.4 Hidratação do cimento .....	15
2.1.5 Cimentação de poços de petróleo .....	15
<b>2.2 ADITIVOS PARA PASTAS DE CIMENTOS</b> .....	<b>16</b>
2.2.1 Dispersantes .....	17
2.2.2 Látex SBR .....	20
2.2.3 Demais aditivos.....	22
<b>2.3 REOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
2.3.1 Classificação dos Fluidos.....	23
2.3.2 Modelos Reológicos.....	24
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1 MATERIAIS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2 DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3 FORMULAÇÃO DAS PASTAS</b> .....	<b>29</b>
<b>3.4 PREPARO E HOMOGENEIZAÇÃO DAS PASTAS FORMULADAS</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5 ENSAIOS REOLÓGICOS DAS PASTAS FORMULADAS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.6 FILTRAÇÃO ESTÁTICA</b> .....	<b>34</b>
<b>3.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (API)</b> .....	<b>36</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
4.1 ESTUDO REOLÓGICO.....	37
4.2 VOLUME DE FILTRADO.....	41
4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (API).....	41
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>44</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>45</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de poço com falha de cimentação (THOMAS, 2004).....	16
Figura 2: Representação esquemática de uma repulsão estérica entre grãos de cimento com adsorção de um polímero dispersante (NELSON, 2006).....	18
Figura 3: Valor de rendimento em função da concentração do dispersante para diferentes cimentos API/ISO de Classe [77 ° F (25 ° C)] (NELSON, 2006).....	19
Figura 4: Componentes e molécula de Estireno-butadieno (FONTE: <a href="http://www.ingenieriaquimica.net/">http://www.ingenieriaquimica.net/</a> , acesso em 10/05/2015).....	20
Figura 5: Micrografia eletrônica do concreto convencional e modificado com Látex SBR, respectivamente (KUHLMANN, 1985) .....	21
Figura 6: Classificação dos fluidos de acordo com seu comportamento reológico (MELO, 2009).....	24
Figura 7: Metodologia realizada.....	299
Figura 8: Procedimento de mistura da pasta de cimento.....	30
Figura 9: Consistômetro Atmosférico da marca Chandler Engineering modelo 1200.....	31
Figura 10: Viscosímetro rotacional coaxial Chandler, modelo 3500 .....	Erro! Indicador não definido.
Figura 11: Célula para ensaio de determinação de Filtrado desmontada.....	35
Figura 12: Filtro-prensa Fann HPHT série 387 e demais componentes (FREITAS, 2008) .....	35
Figura 13: Corpo de prova submetido a esforço de compressão até a ruptura.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 14: Curva de Viscosidade plástica em função da concentração de látex SBR .....	38
Figura 15: Limite de escoamento em função da concentração de látex SBR.....	38
Figura 16: Entrelaçamento das cadeiras químicas do Látex SBR .....	39
Figura 17: Forças géis em função da concentração de látex SBR.....	39
Figura 18: Resistência à compressão em função da concentração de látex SBR .....	42
Figura 19: Deformação elástica em função da concentração de látex SBR.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Componentes do cimento Portland .....	13
Tabela 2.2: Componentes do cimento Portland .....	13
Tabela 2.3: Equações, parâmetros reológicos e exemplos de fluidos Não-Newtonianos....	25
Tabela 3.1: Componentes utilizados nas formulações .....	27
Tabela 3.2: Componentes utilizados nas formulações .....	28
Tabela 3.3: Composição contendo o dobro da concentração do aditivo dispersante .....	28
Tabela 4.1: Parâmetros reológicos obtidos a partir dos modelos de Bingham e de Potência com diferentes concentrações de Látex SBR .....	37
Tabela 4.2: Coeficientes dos modelos reológicos de Bingham e Potencial para variação da concentração de Látex SBR com duplicação do dispersante.....	40
Tabela 4.3: Valores de volume de filtrado para a variação do Látex SBR .....	41

## 1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é largamente utilizado na indústria petrolífera para compor o aglomerante hidráulico utilizado no preenchimento do espaço anular entre a tubulação de revestimento do poço e a formação rochosa. Esta atividade é chamada de cimentação.

Atualmente, na literatura é possível ver estudos de formulações de pastas de cimento aditivadas para adicionar flexibilidade às mesmas. De forma geral, estas pastas têm objetivo de serem aplicadas em poços de propriedades extremas ou que são submetidos a um método térmico de recuperação artificial, sobretudo, Injeção de vapor. O interesse da aplicação de cimento flexível em poços submetidos à injeção de vapor ocorre, pois ao injetar vapor diretamente no poço é provocada uma dilatação do revestimento, o qual, após a estabilização da temperatura, tende a retornar as dimensões anteriores. Este movimento pode criar trincas e rupturas e, conseqüentemente, perda de isolamento hidráulico do poço. Deste modo, o tempo de vida útil do poço é reduzido.

O látex SBR é utilizado em larga escala em pastas de cimento para adicionar características flexíveis ao componente cimentício. Ao adicionar o componente polimérico a mistura, a pasta de cimento ganhar propriedades plásticas devido ao entrelaçamento das longas cadeiras moleculares do Látex, tornando a estrutura do compósito mais amorfa e, conseqüentemente, menos frágil.

A utilização de uma pasta de cimento adequada em um poço de petróleo é de fundamental importância para o seu ciclo de vida útil, evitando possíveis intervenções futuras no poço, o que acarreta gastos adicionais.

No nordeste brasileiro, por exemplo, há grandes concentrações de reservatórios de óleo pesado, para isso, é necessária a utilização de métodos térmicos de recuperação especial de petróleo. O método mais difundido para óleos pesados e com maiores índices de recuperação é a injeção de vapor, pelo motivo da tecnologia envolvida ser consideravelmente dominada pela região. No Rio Grande do Norte é amplamente utilizada a injeção de vapor, a partir do vapor produzido pela Termoçu, na região do Vale do Açú, em Alto do Rodrigues-RN.

O método de injeção de vapor consiste na injeção de vapor d'água no reservatório através do poço. Como poço é composto de uma estrutura de revestimento metálico e cimento, é comum esta estrutura sofrer rupturas devido aos coeficientes de dilatação dos

componentes serem diferente. Assim, a aplicação do Látex SBR provome a diminuição nas rupturas, uma vez que torna o componente cimentício com maior módulo de elasticidade.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o comportamento reológico de pastas de cimento para poços petrolíferos injetores de vapor, a partir de sistemas de pastas de cimento Portland, aditivadas com látex SBR e outros aditivos pertinentes à formulação adequada.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- ◆ Avaliar a influência do Látex SBR nos parâmetros reológicos.
- ◆ Avaliar a influência do Látex SBR no controle da filtração estática;
- ◆ Avaliar a influência do Látex SBR na resistência à compressão;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CIMENTO PORTLAND

#### 2.1.1 Conceito

O Cimento Portland comum é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer Portland, produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas. Os clínqueres Portland são descritos como nódulos com diâmetro de 5 a 25 milímetros de material sinterizado. Este material é produzido através da calcinação a altas temperaturas uma mistura de determinadas matérias-primas de cálcio e sílica. (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

#### 2.1.2 Composição

Os componentes que constituem quase toda a composição do cimento Portland são o Cal (CaO) de 60% a 67%, a Sílica (SiO<sub>2</sub>) de 17% a 25%, a Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 3% a 8% e o Óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,5% a 6%. Outros componentes que aparecem em menores proporções são a Magnésia (MgO), a qual permanece livre durante a calcinação, ocorre de 2% a 3%; Anidrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), que tem função de retardador de pega ; óxidos menores como Óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), Óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) todos eles em proporção inferior a 1, excepcionalmente 2%; outras substâncias pouco importantes (THOMAS, 2004; BAUER, 1994)

Os óxidos de Cálcio, Alumínio, Ferro e Silício reagem na extrema temperatura em forno (1450 °C a 1650 °C), resultando em esferas de clínquer de cimento após o arrefecimento. Após o envelhecimento em armazenamento, o clínquer é levado para os moinhos, onde o gesso (CaSO<sub>4</sub>) é adicionado para retardar o tempo de pega e aumentar a resistência máxima. Há quatro compostos cristalinos do clínquer que hidratam para a formação de uma estrutura rígida, sendo elas: Silicato tricálcico, Silicato dicálcico, Aluminato tricálcico e Ferro luminato tetracálcico. (NEVILLE, 1997). Estes quatro componentes podem

ser definidos como compostos fundamentais mais complexos, os quais determinam as propriedades do cimento e tem participação essencial nas fases de hidratação. Por convenção, foi criada uma nomenclatura específica (Tabela 2.1) para facilitar a difusão destes compostos.

**Tabela 2.1: Componentes do cimento Portland**

<b>Composto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Abreviação</b>
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferro-aluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

**Fonte: (THOMAS, 2004)**

O Silicato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ ) é o componente com maior responsabilidade para dar resistência ao cimento no primeiro mês de cura. Cimentos com elevados valores de resistência geralmente tem este componente em concentração acentuada. Já Silicato Dicálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ ) contribui para a resistência do cimento a longo prazo. Diferentemente do  $\text{C}_3\text{S}$ , o  $\text{C}_2\text{S}$  apresenta a fase de hidratação com baixa liberação de calor, ou seja, menor quantidade de calor dissipado durante as reações de pega e endurecimento da pasta. O Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$ ) o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação no cimento. Este componente é o responsável pelo cimento ter baixa resistência a sulfatos. Por fim, o Ferro-aluminato tetracálcico ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$ ) é responsável pela cor acinzentada pela presença do ferro. Este componente controla a resistência à corrosão química do cimento (THOMAS, 2004).

**Tabela 2.2: Componentes do cimento Portland**

<b>Propriedades</b>	<b><math>\text{C}_3\text{S}</math></b>	<b><math>\text{C}_2\text{S}</math></b>	<b><math>\text{C}_3\text{A}</math></b>	<b><math>\text{C}_4\text{AF}</math></b>
Resistência à compressão até 28 dias	Boa	Fraca	Boa	Fraca
Resistência à compressão nas idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de hidratação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Quantidade de calor gerado na hidratação	Média	Pequena	Grande	Média
Resistência a águas agressivas	Média	Boa	Fraca	Fraca

**Fonte: (GARCÍA, 2007)**

De forma resumida, as propriedades de cada composto podem ser vistas na tabela a acima (Tabela 2.2).

### 2.1.3 Tipos de Cimento Portland

De acordo com o manual de práticas recomendadas da *American Petroleum Institute* (API), API RP 10B, intitulado de *Recommended practice for testing well cements* (Práticas recomendadas para testes em cimentação de poços), o cimento para cimentação de poços de petróleo é classificado de classes de A à J de acordo com a composição química do componente Clíquer, componente básico do cimento Portland (API, 2013; THOMAS, 2004).

- ◆ Classe A: Esta classe é designada apenas para uso em poços de até 6.000 pés (1.830 m). É o cimento comum para aplicações onde não são requeridas propriedades especiais.
- ◆ Classe B: Sua aplicação corresponde a mesma profundidade do Classe A, até 6.000 pés (1.830 m), contudo pode ser utilizado para situações onde é requerida moderada a alta resistência à sulfatos.
- ◆ Classe C: Também tem aplicação às profundidades dos dois anteriores, até 6.000 pés (1.830 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é adequado à aplicação de alta resistência inicial.
- ◆ Classe D: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 6.000 pés até 10.000 pés (1.830 m até 3.050 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões.
- ◆ Classe E: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 6.000 pés até 14.000 pés (1.830 m até 4.270 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de pressão e temperaturas elevadas.
- ◆ Classe F: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 10.000 pés até 16.000 pés (3.050 m até 4.880 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de elevadíssima pressão e temperatura.
- ◆ Classe G e H: Podem ser utilizado ausente de aditivos da superfície até a profundidade de 8.000 pés (2.440 m). Podem ser aplicados com aceleradores e retardadores com o intuito de ser compatível com uma larga faixa de profundidades

e temperaturas. Devido a sua versatilidade de aplicação, são as classes de cimento mais utilizados na indústria do petróleo.

- ◆ Classe J: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 12.000 pés até 16.000 pés (3.660 m até 4.880 m). É aplicável a condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

Existe outra classificação para o cimento utilizado para a cimentação de poços de petróleo. Esta é de acordo com a resistência ao sulfato: ordinário, com resistência moderada e com elevada resistência. Ambientes sulfatados são agressivos ao cimento e comprometem a estabilidade do mesmo.

#### **2.1.4 Hidratação do cimento**

A Hidratação começa quando a água entra em contato o cimento. Esta reação ocorre entre as fases silicatos e aluminados e resultam em silicatos de cálcio hidratados, chamados de Gel de C-S-H, e o hidróxido de cálcio, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou Portlandita. O Gel de C-S-H é o responsável pelo endurecimento do cimento e o principal agente ligante para manter as partículas todas agregadas (GONÇALVES,2013, apud NEVILLE, 1997).

Aos 28 dias de cura o cimento Portland atinge entre 70 e 80% do seu grau de hidratação. Contudo, o processo de hidratação depende de alguns fatores, como: tipo e granulometria do cimento, fator água-cimento (FAC, relação entre a quantidade de água e cimento), temperatura de cura, presença de aditivos etc (CRUZ, 2013 apud TAYLOR, 1997).

#### **2.1.5 Cimentação de poços de petróleo**

Poços de petróleo são perfurações feitas no solo a fim de criar uma conexão até um reservatório de hidrocarbonetos. Após a perfuração, outros processos ocorrem no entorno e nas perfurações, tornando o poço completamente capaz de produzir. Falando de forma básica, é necessário perfurar e descer uma coluna de produção para tornar o procedimento estanque. Porém, para garantir o isolamento do poço com a formação rochosa e estabilidade mecânica, é necessário cimentar o poço.

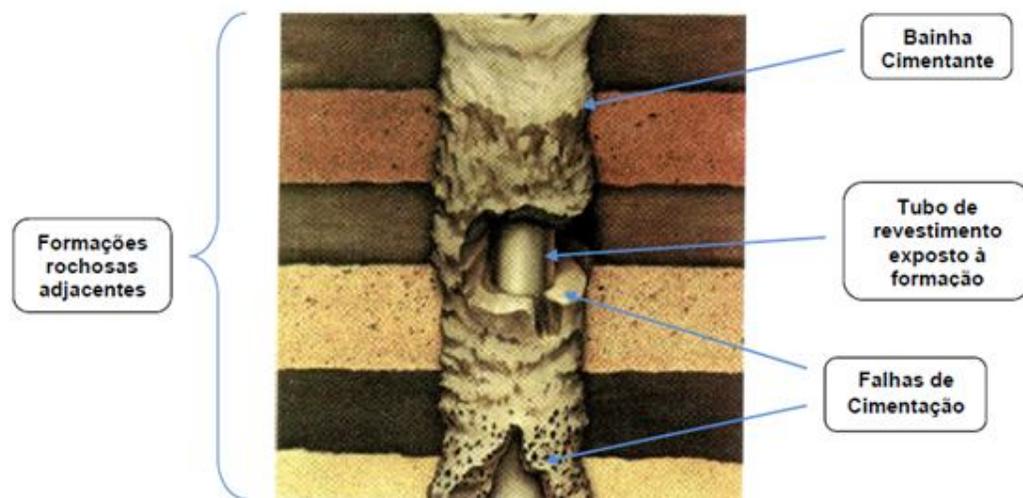
Na cimentação, o cimento é introduzido entre o tubo de revestimento e a parede do poço. Nesta posição, o cimento atua para isolar hidráulicamente, evitando migração de

fluidos de comportamento nocivo ao bom funcionamento do sistema. Ao fim do processo, deve haver pasta de cimento em todo espaço entre o revestimento e a formação. A pasta de cimento é bombeada e só deve obter completo endurecimento em local adequado de aplicação. Esta aplicação do cimento é chamada cimentação primária, as demais aplicações com intuito de correção são cimentações secundárias (OLIVEIRA, 2008).

A recimentação ou cimentação secundária pode ocorrer quando fazendo o cimento recircular. Em caso negativo, é necessário canhonear (método de abertura da tubulação) e utilizar o squeeze para pressurizar o cimento através região canhoneada (THOMAS, 2004).

A figura abaixo esquematiza o contato da formação rochosa, o cimento e o tubo de revestimento, bem como falhas comuns em cimentação.

**Figura 1: Esquema de poço com falha de cimentação**



**Fonte: THOMAS, 2004**

A utilização de uma pasta de cimento adequada em um poço de petróleo é de fundamental importância para o seu ciclo de vida útil, evitando possíveis intervenções futuras no poço, o que acarreta gastos adicionais.

## **2.2 ADITIVOS PARA PASTAS DE CIMENTOS**

A pasta de cimento é um sistema reativo, onde reações químicas entre as fases sólidas e a água de mistura proporcionam a formação de novas espécies com características

especiais. A principal reação é a de hidratação, que promove alterações nas propriedades mecânicas da pasta, a nível químico e microestrutural.

Os aditivos são componentes químicos frequentemente utilizados na pasta de cimento. A pasta de cimento contendo apenas cimento e água é quase completamente sem utilidade na cimentação. Os aditivos interagem quimicamente alterando características que há o desejo de ser mudada na pasta de cimento. É possível acelerar ou retardar a pega do cimento (período de hidratação). É possível, também, evitar que o cimento sofra retrogressão a altas temperaturas adicionando sílica à formulação. Para tornar a pasta mais fluida, utiliza-se o dispersante. Para diminuir a perda da água da pasta de cimento ao contato com a formação, adiciona-se o controlador de filtrado. (GONÇALVES, 2013).

### **2.2.1 Dispersantes**

Pastas de cimento são suspensões altamente concentradas de partículas sólidas na água. A fase aquosa de uma pasta de cimento contém espécies iônicas e aditivos orgânicos. Portanto, as propriedades reológicas da fase aquosa podem ser bastante diferentes daqueles da água, especialmente quando polímeros solúveis em água de elevado peso moleculares (por exemplo, agentes de controle de perda de fluido) são adicionados. A viscosidade do fluido intersticial também pode variar significativamente com a temperatura. Valores elevados da fração do volume-sólido geralmente resultam em elevadas viscosidades da pasta. Interações de partículas dependerão principalmente da superfície de distribuição de carga e os efeitos de impedimento estereoquímico causados por moléculas orgânicas adsorvidas nas superfícies de partículas sólidas.

Sem modificação, a maioria das pastas de cimento não teria as propriedades reológicas corretas para a colocação adequada ao longo do estreito anular. Dispersantes para cimento, também conhecidos na indústria da construção como plastificantes e superplastificantes, são utilizadas para obter as propriedades reológicas desejadas.

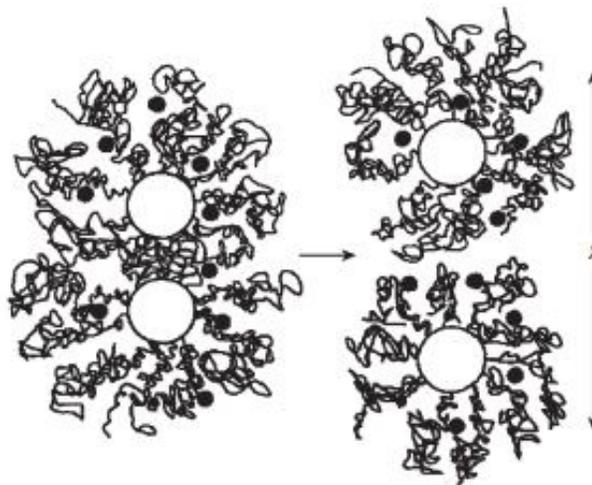
A primeira categoria de agentes de dispersão de cimento, conhecidas como plastificantes pela indústria de concreto, inclui lignossulfonatos, lignossulfonatos modificados e ácidos hidroxicarboxílicos. A maioria dos plastificantes atua como retardadores de cimento poderosos, e na indústria de cimentação de poços são mais considerados como dispersantes. Uma segunda categoria de dispersantes, conhecidos como

super-plastificantes pela indústria do concreto, inclui polinaftaleno sulfonato, sulfonato de polimelamina, e outros polímeros sulfonados, tais como poliestireno sulfonato e produtos à base de policarboxilato.

Os plastificantes Lignossulfonatos são mais frequentemente utilizados como dispersantes em formulações de lama de perfuração e também são eficazes em pastas de cimento.

O efeito de dispersão dos superplastificantes é causada pela adsorção de moléculas de superplastificante nas superfícies dos grãos de cimento ao longo das reações de hidratação inicial para o conjunto final. Dependendo da estrutura química do dispersante, o efeito é atribuído a repulsões electrostáticas ou repulsões estéricas (representada na figura a baixo) entre os grãos de cimento, ou de ambos (NELSON,2006).

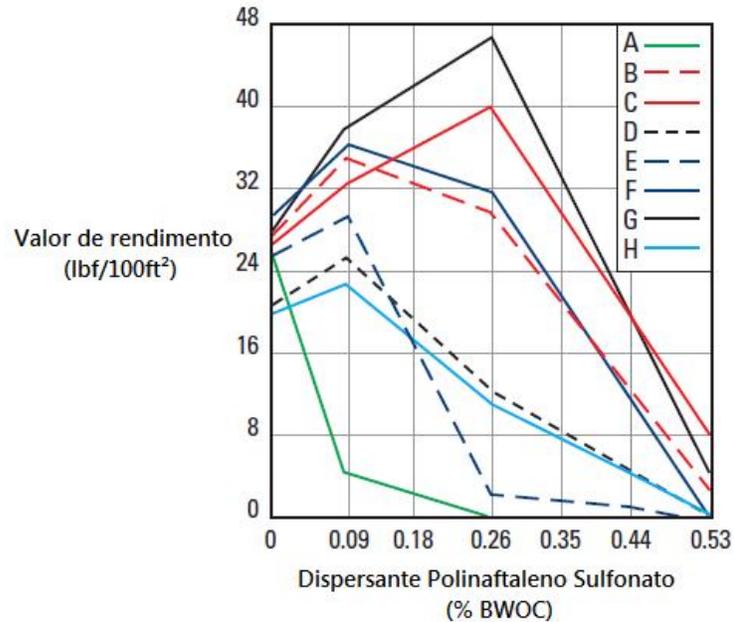
**Figura 2: Representação esquemática de uma repulsão estérica entre grãos de cimento com adsorção de um polímero dispersante**



**Fonte: NELSON, 2006**

A concentração de dispersante necessária para dispersar eficazmente uma pasta de cimento varia consideravelmente de cimento para cimento. Isto é claramente ilustrado na figura 3, que mostra a resposta de vários cimentos que estejam em conformidade com a especificação API/ISO Classe G.

**Figura 3: Valor de rendimento em função da concentração do dispersante para diferentes cimentos API/ISO de Classe [77 ° F (25 ° C)]**



**Fonte: NELSON, 2006**

Para o polinaftaleno sulfonato (PNS) a concentração necessária para conseguir a dispersão completa (rendimento de valor próximo de zero) varia entre cerca de 0,2% a 0,6%. Muitas propriedades do cimento pode afetar o desempenho de dispersantes:

- ◆ Finura cimento
- ◆ Natureza e quantidade de sulfatos de cálcio
- ◆ Natureza e quantidade de sulfatos alcalinos solúveis
- ◆ Conteúdo  $C_3A$
- ◆ Distribuição de fases de aluminato de silicato e nas superfícies de cimento de grão
- ◆ Reatividade das fases de cimento (em particular  $C_3A$  e  $C_4AF$ )
- ◆ Envelhecimento cimento (carbonatação e pré-hidratação de cimento anidro).

Em geral, a quantidade de agente dispersante necessária para se atingir um dado nível de dispersão aumenta com a finura do cimento. O número de locais de adsorção sobre

as partículas de cimento aumenta exponencialmente à medida que o tamanho da partícula diminui (NELSON,2006).

Os dispersantes atuam reduzindo a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas, tornando-as mais fluidas. Ao reduzir a fricção, os dispersantes permitem o uso de pastas de altas densidades. Comportamentos como: aumento da água livre e da decantação dos sólidos, menor estabilidade e aumento do tempo de pega são alguns efeitos que o dispersante pode trazer ao aditivo (FREITAS, 2008).

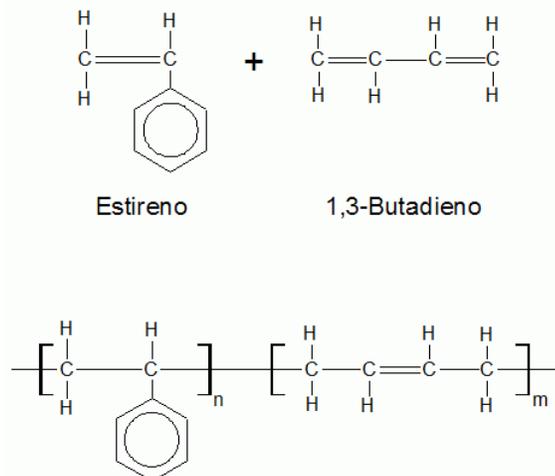
### 2.2.2 Látex SBR

Os primeiros polímeros utilizados para cimentação continham acetado de polivinil ou cloreto de polinilideno, o que causava riscos a corrosão do aço no concreto e baixa resistência a umidade. Assim, novos polímeros elastoméricos ou similares à borracha, baseados no estireno-butadieno e copolímeros poliácridatos, os substituíram a fim de evitar estes problemas (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

As cadeias flexíveis do Látex correspondem ao butadieno, as quais possuem ramificações de cadeias mais rígidas de estireno. (OLIVEIRA, 2011). O látex estireno-butadieno (SB) tem uma grande quantidade de água de amassamento, ou seja, boa flexibilidade, além de boa estaqueidade e resistência à abrasão.

Os compostos butadieno e estireno, bem como a cadeia estireno-butadieno estão representados na figura abaixo. O termo butadieno geralmente refere-se ao isômero 1,3 butadieno.

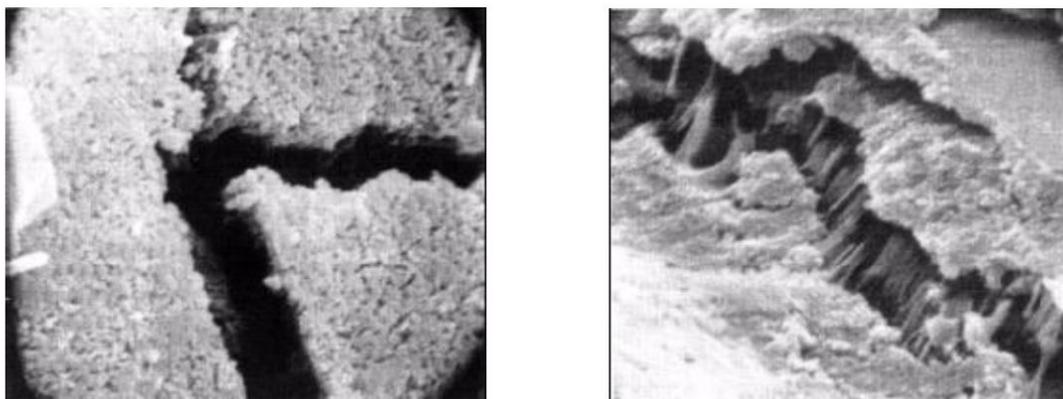
**Figura 4: Componentes e molécula de Estireno-butadieno**



A adição de um componente polimérico na pasta de cimento ocorre, de forma geral, para conter falhas na cimentação com trincas e rupturas. As partículas de látex formam um filme plástico, revestindo o gel de C-S-H. O Látex bloqueia as microtrincas e restringem suas ligações e propagações (NELSON, 2006).

KUHLMANN, 1985 comparou imagem em um Microscópio eletrônico de varredura onde se pode ver as ligações promovidas pela estrutura do Látex.

**Figura 5: Micrografia eletrônica do concreto convencional e modificado com Látex SBR, respectivamente**



**Fonte: KUHLMANN, 1985**

De acordo com CRUZ, 2013, diversos trabalhos relacionados a cimentos para poços de petróleo e cimentos para construção civil mostram que os cimentos com látex apresentam as seguintes propriedades em comparação com os cimentos sem o Látex:

- ◆ Maior resistência à flexão;
- ◆ Maior resistência a trincamentos;
- ◆ Reduzida permeabilidade;
- ◆ Menor retração;
- ◆ Melhor energia de ligação;
- ◆ Boa resistência à compressão;
- ◆ Controle de migração de gás;
- ◆ Melhor reologia sem o uso de dispersante;
- ◆ Melhor controle de filtrado;
- ◆ Menor tempo de trânsito;

- ◆ Menor relação água/cimento;
- ◆ Redução de filtrado.

Porém uma desvantagem importante seria o aumento da viscosidade plástica da pasta de cimento dificultando seu bombeio para o interior do poço.

### **2.2.3 Demais aditivos**

Além de temperaturas e pressões extremas, o cimento deve ser projetado para lidar com situações diversificadas, como: fraca ou porosa formação, fluidos corrosivos, excessiva pressão na formação etc. Aditivos para cimento torna-o capaz de acomodar um vasto leque de condições. Aditivos modificam o comportamento do sistema, permitindo a colocação de cimento bem-sucedido da pasta, rápido desenvolvimento de resistência a compressão e isolamento zonal adequado durante o tempo de vida útil do poço.

Hoje em dia, há mais do que 100 aditivos para cimentos de poço disponíveis, muitos dos quais podem ser fornecidos em formas sólidas ou líquidas. Segundo NELSON, 2006, há oito grandes categorias de aditivos, sendo elas:

1. Aceleradores: Produtos químicos que reduzem o tempo de endurecimento de um sistema de cimento e aumentar a taxa de desenvolvimento de resistência à compressão
2. Retardadores: Produtos químicos que retardam o tempo de endurecimento de um sistema de cimento.
3. Extensores: Materiais que diminuem a densidade de um sistema de cimento, reduzindo a quantidade de cimento por unidade de volume de produto.
4. Agentes de alteração de peso: Materiais que aumentam a densidade de um sistema de cimento.
5. Dispersantes: Produtos químicos que reduzem a viscosidade de uma pasta de cimento.
6. Controlador de Filtrado: Materiais que controlam vazamento em decorrer do tempo da fase aquosa de um sistema de cimento para a formação.
7. Agentes de controle de circulação: Materiais que controlam a perda da pasta de cimento para formações fracas.
8. Aditivos especiais: Aditivos diversos, tais como Agentes anti-espumante, Fibras e Partículas flexíveis.

## 2.3 REOLOGIA

A reologia é a ciência que estuda o comportamento de deformação e fluxo de um fluido. Assim, analisa como uma matéria se deforma ou escoar ao ser submetido por forças externas.

### 2.3.1 Classificação dos Fluidos

Existem duas variáveis de suma importância para entender as características reológicas de um fluido, são elas: tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. A **tensão cisalhante** pode ser compreendida como a força por unidade de área cisalhante necessária para manter o escoamento do fluido. Já a **taxa de cisalhamento** é definida como o deslocamento relativo das partículas ou planos de fluido, a distância entre eles. A relação entre estes dois fatores, a **equação de fluxo**, define o comportamento reológico do fluido. A representação gráfica da equação de fluxo, a curva de fluxo, registra a tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento.

Os fluidos que apresentam curva de fluido constante independente da deformação e do tempo são os fluidos Newtonianos. Estes fluidos têm a viscosidade é afetada apenas pela pressão e temperatura.

Os **fluidos Newtonianos** são definidos matematicamente como:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Onde  $\mu$ , viscosidade dinâmica absoluta, é constante devido à relação tensão de cisalhamento sobre taxa de cisalhamento ser constante ( $\tau/\dot{\gamma}$ ).

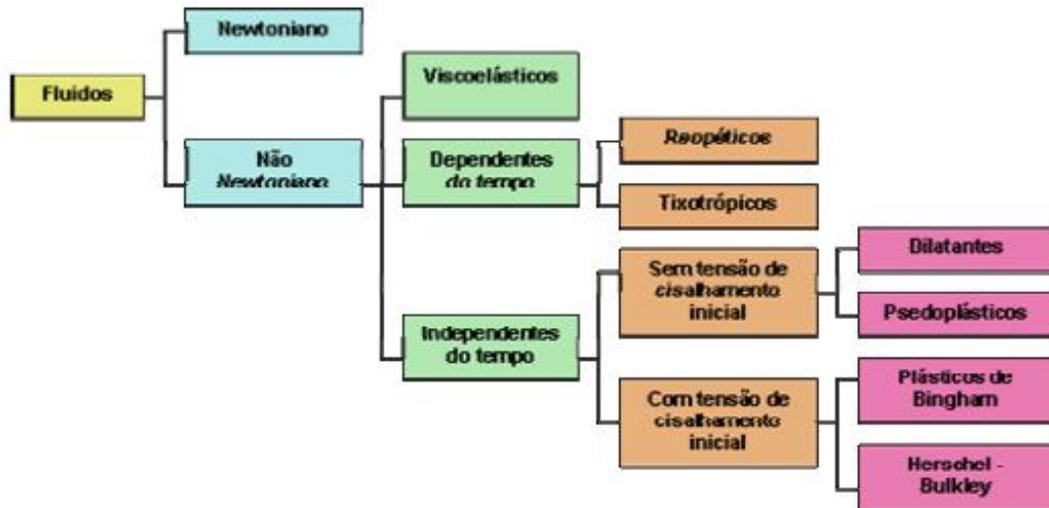
Os demais fluidos que não apresentam relação entre tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento constante são os fluidos **Não-Newtonianos**. Este fluido é definido pela seguinte equação:

$$\mu_a = \tau/\dot{\gamma} \quad (2)$$

Onde  $\mu_a$  é a viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano (MACHADO, 2002)

Além da classificação em Newtonianos e Não-newtonianos, os fluidos também podem ser classificados de acordo com outros fatores como elasticidade e dependência do tempo:

**Figura 6: Classificação dos fluidos de acordo com seu comportamento reológico**



Fonte: MELO, 2009

Os **fluidos dependentes do tempo** podem ser classificados em reopéticos ou tixotrópicos. Os **reopéticos** têm a tensão cisalhante e a viscosidade aumentando com tempo, mas deformação constante. Já os fluidos **tixotrópicos** têm a tensão cisalhante e a viscosidade diminuídas com o tempo.

Nos fluidos tixotrópicos, a elevação da viscosidade é devida a geração de uma estrutura tridimensional chamada de **gel**. São estruturas suportadas por ligações iônicas e pontes de hidrogênio. Ao deixar sob repouso, fluidos tixotrópicos aumentam de tensão de cisalhamento, formando estruturas géis. Porém, ao retornar às condições de agitação, a fluidez é recuperada e volta ao estado **sol**. Quando a estrutura gel é rompida, a viscosidade cai exponencialmente com a taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

### 2.3.2 Modelos Reológicos

Os modelos reológicos são as equações que descrevem a tensão de cisalhamento em função e a taxa de cisalhamento de um fluido. O modelo reológico mais simples é o

Newtoniano, o qual descreve proporcionalidade entre estes dois fatores. Para os modelos Não-Newtonianos, os mais utilizados são o **Modelo de Bingham** (ou plástico ideal) ou o **Modelo de Ostwald de Waale** (ou modelo de Potência), pois consideram comportamento pseudoplástico dos fluidos.

Todos os modelos reológicos usuais, bem como suas equações de fluxo estão descritos na tabela abaixo.

**Tabela 2.3: Equações, parâmetros reológicos e exemplos de fluidos Não-Newtonianos**

<b>Modelo</b>	<b>Equação</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Exemplos</b>
Newton	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$	Viscosidade dinâmica absoluta	água, soluções, glicerina, mel
Bingham	$\tau = \mu_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_L$	viscosidade plástica e limite de escoamento	dispersões coloidais concentradas
Ostwald	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	Índice de consistência e Índice de fluxo	dispersões de polímeros e emulsões
Herschell-Buckley	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0$	K, n e $\tau_0$	dispersões de polímeros e/ou argilas
Robertson-Stiff	$\tau = a(\dot{\gamma} + \dot{\gamma}_0)^b$	a, b e $\dot{\gamma}_0$	
Casson	$\tau^{1/2} = (\mu_\infty \cdot \dot{\gamma})^{1/2} + \tau_0^{1/2}$	$\mu_\infty$ e $\tau_0$	dispersões coloidais

Fonte: (GARCÍA, 2007)

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

- ◆ Pipeta de Pasteur simples;
- ◆ Espátulas pequena e grande;
- ◆ Vidro de relógio;
- ◆ Bastão de vidro;
- ◆ Balança de Precisão TECNAL Modelo B-TEC4100;
- ◆ Misturador CHANDLER Modelo 3060;
- ◆ Consistômetro Atmosférico CHANDLER Modelo 1200;
- ◆ Viscosímetro Rotacional Coaxial CHANDLER Modelo 3500;
- ◆ Banho termostático para viscosímetro FANN®Thermo-Cup;
- ◆ Filtro Prensa FANN® HPHT FILTER PRESS SERIES 387;
- ◆ Proveta de 250 mL UNIGLAS;
- ◆ Consistômetro pressurizado conforme Norma NBR 9829/93;
- ◆ Moldes cúbicos com 50,8 mm de aresta;
- ◆ Banho térmico para cura à pressão atmosférica;
- ◆ Prensa Mecânica SHIMADZU Modelo AG1 – 100KN;

#### 3.2 DESENVOLVIMENTO

Os ensaios realizados neste trabalho foram realizados nas instalações do Laboratório de Cimentos da UFRN. Foi utilizado Cimento classe especial para poços de petróleo de batelada 124 fabricado pela Cimesa com sede em Laranjeiras/SE. O cimento foi fornecido pela Petrobras em Mossoró/RN. As especificações deste tipo de cimento estão descritas na norma ABNT BR 9831.

As pastas de cimento formuladas foram elaboradas com o intuito de aplicação em cimentação primária, ou seja, para ocupar longitudinalmente o espaço anular compreendido entre o tubo de revestimento e a formação rochosa. A configuração idealizada para a

realização dos ensaios foi determinada a partir de configurações usuais em poços perfurados no estado do Rio Grande do Norte.

- ◆ Profundidade do poço: 600 metros
- ◆ Gradiente geotérmico: 2,3°F/100ft
- ◆ Temperatura de circulação (BHCT)<sup>1</sup> = 91 °F
- ◆ Temperatura estática (BHST)<sup>2</sup> = 125°F
- ◆ Massa específica da pasta: 15,2 lb/gal

As pastas preparadas tiveram volume total de 600ml, conforme a norma API RP10B. Este volume, e também seu preparo, representa em escala reduzida o processo de preparação. Todas as pastas foram formuladas com Antiespumante, Dispersante, Controlador de filtrado, Sílica, Água potável, Cimento e Látex SBR (exceto na pasta padrão).

**Tabela 3.1: Componentes utilizados nas formulações**

<b>Componentes</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Volume específico (gal/lb)</b>
Cimento classe especial para poços de petróleo de batelada 124	Cimesa – Laranjeiras/SE	0,0371
Sílica <i>Flour</i>		0,0371
Água potável		0,1202
Antiespumante	Viapol	0,1223
Controlador de Filtrado	Viapol	0,1997
Dispersante	Viapol	0,1130
Látex SBR	PRODCON	0,1163

A concentração de látex SBR foi variada em 0, 1, 2 e 3 gpc (galão por pé cúbico) durante o estudo com o intuito de inferir a influência deste componente. Como descrito na tabela a seguir:

<sup>1</sup> *Bottom Hole Circulation Temperature*

<sup>2</sup> *Bottom Hole Static Temperature*

**Tabela 3.2: Componentes utilizados nas formulações**

<b>Componente</b>	<b>Volume específico (gal/lb)</b>	<b>Concentração (% ou gpc)</b>			
Látex SBR	0,1163	0 gpc	1 gpc	2 gpc	3 gpc
Cimento	0,0371	47,6	46,7	45,8	44,9
Sílica	0,0452	40%	40%	40%	40%
Água	0,1202	7,64	6,89	6,14	5,39
Antiespumante	0,1223	0,03 gpc	0,03 gpc	0,03 gpc	0,03 gpc
Controlador de Filtrado	0,1997	0,65%	0,65%	0,65%	0,65%
Dispersante	0,1130	0,06 gpc	0,06 gpc	0,06 gpc	0,06 gpc

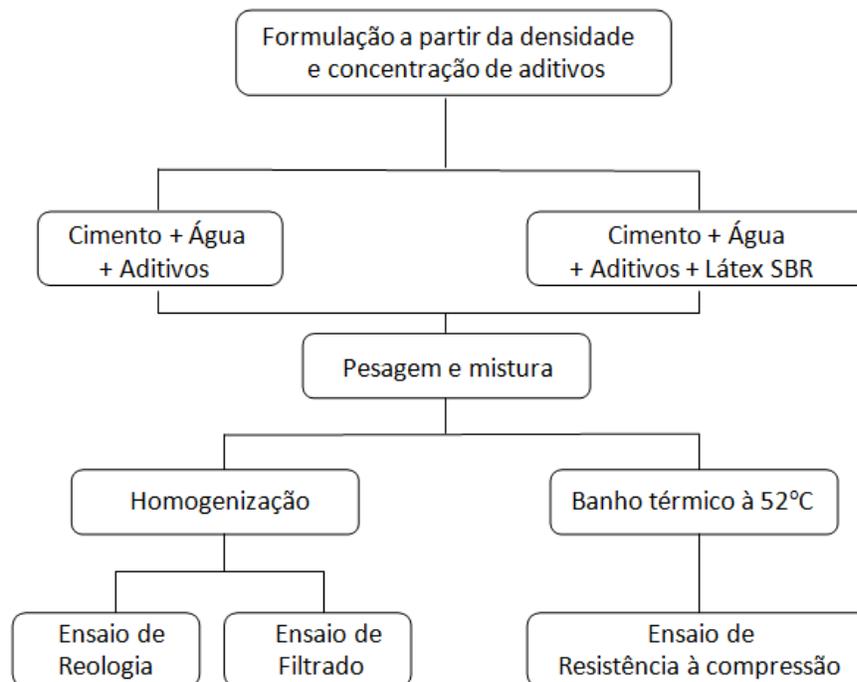
Também foi realizado outro teste com variação do componente dispersante. Foi repetida a pasta com 3 gpc dobrando a concentração de dispersante.

**Tabela 3.3: Composição contendo o dobro da concentração do aditivo dispersante**

<b>Componente</b>	<b>Volume específico (gal/lb)</b>	<b>Concentração (% ou gpc)</b>
Látex SBR	0,1163	3 gpc
Cimento	0,0371	44,5
Sílica	0,0452	40%
Água	0,1202	5,12
Antiespumante	0,1223	0,03 gpc
Controlador de Filtrado	0,1997	0,65%
Dispersante	0,1130	0,12 gpc

A partir das formulações propostas, foram realizados ensaios de Reologia, Filtração Estática e Resistência à Compressão. Todos os ensaios foram realizados conforme procedimentos estabelecidos pela API RP 10B. Na figura 7 está apresentado o fluxograma que descreve a metodologia realizada neste trabalho.

**Figura 7: Metodologia realizada**



### 3.3 FORMULAÇÃO DAS PASTAS

As pastas de cimento foram formuladas para estudo do componente Látex SBR e posteriormente o componente Dispersante. O componente estudado foi variado enquanto que para os foram fixadas as concentrações. Para efetuar os cálculos é necessário conhecer as densidades absolutas dos materiais a serem utilizados nas formulações.

Ao todo foram formuladas cinco pastas como visto nas tabelas 4 e 5. Foi utilizada ferramenta computacional em Excel que desenvolve todos os cálculos de acordo com a API RB 10B.

### 3.4 PREPARO E HOMOGENEIZAÇÃO DAS PASTAS FORMULADAS

A **Mistura seca** é a mistura homogênea de cimento com quaisquer componentes sólidos, neste trabalho foram apenas cimento e sílica *flour*. Já a **água de mistura** é o fluido composto pela água e aditivos sólidos dissolvidos ou líquidos. Os demais componentes,

Antiespumante, controlador de filtrado, dispersante e Látex SBR compuseram a água de mistura deste trabalho. Dentre estes, apenas o controlador de filtrado é sólido.

Para a mistura final, foi utilizado Misturador da marca Chandler Engineering, modelo 30-60. A mistura seca foi adicionada na água de mistura já presente no copo misturador através de funil de colo curto. A adição foi realizada uniformemente na velocidade de 4000 rpm por até 15 segundos. Após finalizar o despejo da mistura seca, sem interromper, foi instalada a tampa central e agitado a pasta por mais 35 segundos a velocidade de 12000 rpm.

**Figura 8: Procedimento de mistura da pasta de cimento**



Após a mistura, a homogeneização foi realizada em um Consistômetro Atmosférico da marca Chandler Engineering modelo 1200 (Figura 9), durante 20 minutos, sob rotação de 150 RPM, a uma temperatura de 91°F, seguindo a temperatura estática proposta.

A homogeneização das pastas visa preparar as pastas para os ensaios de Reologia e Filtração Estática.

**Figura 9: Consistômetro Atmosférico da marca Chandler Engineering modelo 1200**



### **3.5 ENSAIOS REOLÓGICOS DAS PASTAS FORMULADAS**

É sabido que as pastas de cimento possuem um comportamento variável, conforme o tipo de cimento utilizado e, também, o uso e características dos aditivos. Além disso, esse comportamento ainda é dependente de outros fatores, como por exemplo, temperatura do ambiente e umidade do ar, bem como o tempo entre o preparo e aplicação da pasta. Portanto, materiais como as pastas de cimento (suspensões) são estudados em seu aspecto reológico, a fim de avaliar as suas principais propriedades, i.e., bombeabilidade, fluidez e estabilidade.

Como as pastas de cimento são sistemas dispersos, os viscosímetros coaxiais são preferidos, porque, dessa forma, a fricção entre as partículas é evitada e as condições de fluxo são mais próximas aos fluxos reais. Neste tipo de equipamento, quando o equilíbrio é atingido, o torque causado pela viscosidade do fluido se equilibra com torção da mola na haste central, e essa torção é proporcional à viscosidade do fluido.

Portanto, nesse método mede-se o torque (gerado pelo fluido) aplicado à haste, representado pela deflexão da mola, que é indicada no mostrador. A deflexão lida e a velocidade rotacional são convertidas em tensão de cisalhamento e taxa de deformação, através das equações 3 e 4, respectivamente.

$$\tau = f_{\tau} \cdot f_{mola} \cdot \theta \quad (3)$$

Onde:

$\tau$  = tensão de cisalhamento;

$f_{\tau}$  = fator de tensão de cisalhamento para uma determinada combinação de rotor e bob;

$f_{mola}$  = fator de constante elástica da mola;

$\theta$  = deflexão da mola em graus.

$$\gamma = f_{\gamma} \cdot \Omega \quad (4)$$

Onde:

$\gamma$  = taxa de deformação;

$f_{\gamma} = \frac{\pi}{15} \cdot \frac{R_0^2}{(R_0^2 - R_i^2)}$ , fator de taxa de deformação para 1 RPM para uma combinação de rotor e bob;

$\Omega$  – velocidade de rotação do viscosímetro

Para o tratamento dos dados, é importante saber o valor dos fatores envolvidos nos cálculos, bem como as dimensões do rotor e de bob utilizados no equipamento:

- ( $f_{\tau}$ ) Fator de Tensão de Cisalhamento R1-B1: 1,067 (lbf/100 ft<sup>2</sup>)
- ( $f_{mola}$ ) Fator de Constante Elástica da Mola F1: 1;
- ( $R_0$ ) Raio do Rotor R1: 1,8415 cm;
- ( $R_i$ ) Raio do BOB B1: 1,7245 cm;
- ( $f_{\gamma}$ ) Fator de Taxa de Deformação: 1,7023 (para 1 RPM).

O objetivo de calcular a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento é para se determinar os coeficientes dos modelos que podem prever o comportamento das pastas de cimento: o **modelo de Bingham (Equação 5)** e o **modelo de Potência (Equação 6)**. No primeiro, existe uma relação linear entre esses dois fatores, construída com o limite de escoamento (LE, ou também tensão mínima a ser aplicada) e viscosidade plástica (VP), enquanto que o segundo, a relação linear é entre os logaritmos dos fatores, construída com

o índice de consistência (k, ou também resistência do fluido ao escoamento) e o índice de comportamento (n, ou também afastamento do fluido newtoniano, onde n=1).

$$\tau = LE + VP \cdot \gamma \quad (5)$$

$$\log \tau = \log k + n \cdot \log \gamma \rightarrow \tau = k \cdot \gamma^n \quad (6)$$

Para todos os pontos de 6 a 300 RPM de rotação, foram calculadas as taxas de deformação e as tensões de cisalhamento, e posteriormente determinados os coeficientes de cada uma das equações, que são expostos nas análises adiante.

Os ensaios de reologia visam avaliar a resistência ao escoamento, através de medidas de deflexão de uma mola em um viscosímetro rotacional coaxial Chandler, modelo 3500 (Figura 10). Os testes foram realizados na temperatura de circulação de 91°F.

O viscosímetro foi pré-aquecido para a temperatura de teste e, posteriormente, completado com a pasta homogeneizada já na temperatura predefinida. O viscosímetro foi ligado e posto em funcionamento com velocidade de rotação de 3 RPM, onde foi feita a leitura após 10 segundos. Ao fim da leitura, a velocidade de rotação foi mudada e a leitura efetuada após 10 segundos. O procedimento foi realizado em ordem crescente até 300 RPM, e em ordem decrescente, de 300 RPM até 3 RPM.

**Figura 10: Viscosímetro rotacional coaxial Chandler, modelo 3500**



Para a leitura do gel inicial, a pasta foi mantida a 300 RPM de rotação por um minuto; em seguida em repouso por 10 segundos; e, por fim, colocada sob rotação de 3 RPM, momento no qual foi feita a leitura de deflexão máxima. Para a leitura do gel final, o viscosímetro permaneceu desligado por 10 minutos e, em seguida, foi ligado com 3 RPM de rotação, momento no qual foi verificada a deflexão máxima.

Os resultados encontrados nas leituras devem ser analisados mediante a um modelo definido para fluidos não-Newtonianos. Para isso, as leituras de velocidades angulares e leituras de torque são convertidas em taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, assim, obtendo a curva de fluxo. Para isso, deve-se considerar a pasta de cimento independente do tempo, que o fluido seja homogêneo, que não haja deslizamento na parede e que o regime de fluxo seja lamelar.

A NBR 9831 admite os seguintes valores para o Limite de escoamento à temperatura estática (BHST) de 52°C entre 14,4 Pa e 33,5 Pa (30 lbf/100ft<sup>2</sup> e 70 lbf/100ft<sup>2</sup>).

### **3.6 FILTRAÇÃO ESTÁTICA**

Este ensaio visa determinar a perda da fase líquida de uma pasta de cimento contido num filtro quando submetido a um diferencial de pressão, em aparato descrito pela API RP 10B.

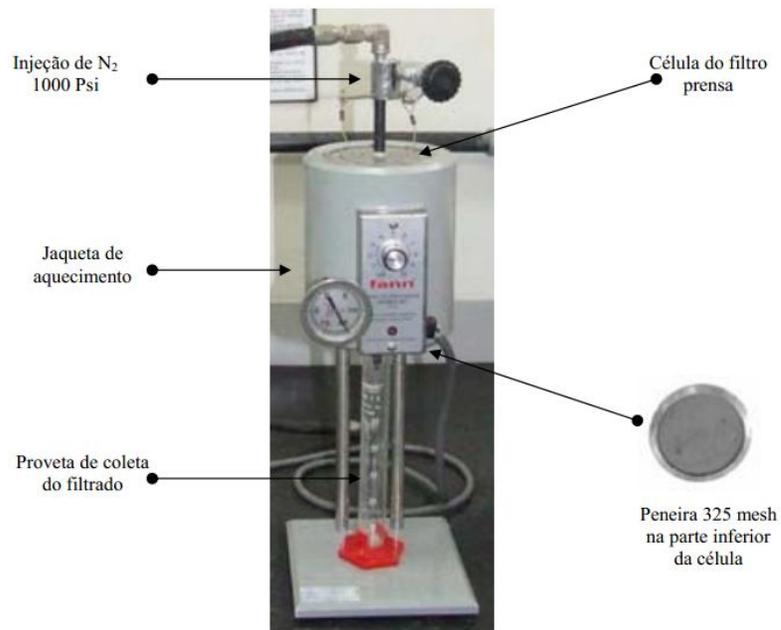
O procedimento foi realizado com a pasta homogeneizada à temperatura de teste (BHCT). A pasta de cimento foi colocada na célula do Filtro-prensa Fann HPHT série 387 pré-aquecido à temperatura de teste (Figura 11), com peneira de abertura (325 mesh) e foi submetida a uma pressão de 1000 psi no topo da célula a partir de uma fonte de nitrogênio.

**Figura 11: Célula para ensaio de determinação de Filtrado desmontada**



A fase líquida em escoamento foi coletada na base da célula com ajuda de uma proveta graduada. A figura a seguir mostra o Filtro-prensa em funcionamento.

**Figura 12: Filtro-prensa Fann HPHT série 387 e demais componentes**



**Fonte: FREITAS, 2008**

### 3.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (API)

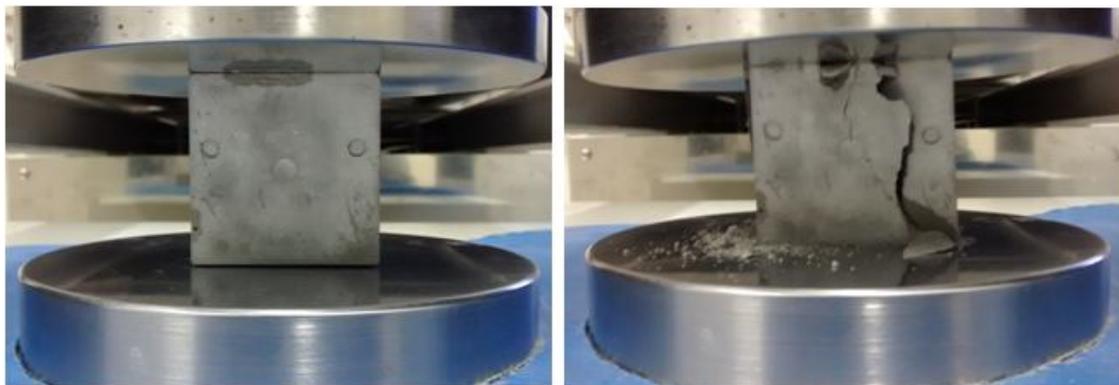
Este ensaio é realizado com o objetivo de determinar a resistência à compressão da pasta de cimento quando já endurecida. Tal informação possibilita estimar a resistência que a pasta endurecida pode desempenhar em campo.

A pasta de cimento preparada e homogeneizada é vertida sobre o molde cúbico de 50 mm de aresta, até a metade, momento no qual foi feita a homogeneização com um bastão de vidro, e em seguida o molde foi completado até próximo do topo. Os moldes foram lacrados e colocados para cura em banho térmico à pressão atmosférica e à temperatura de poço estático (BHST).

O tempo de cura em banho térmico foi fixado em 24h para todas as pastas. Após serem desmoldados, os corpos de provas foram enxugados e suas dimensões foram medidas com um paquímetro a fim de avaliar rebaixamento. A resistência à compressão foi determinada em uma Máquina Universal de Ensaio Shimadzu Autograph Modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2.

Os ensaios de Resistência à compressão foram realizados em temperatura ambiente, utilizando-se uma velocidade de carregamento de 71,17 KN/min até a ruptura (Figura 13).

**Figura 13: Corpo de prova submetido a esforço de compressão até a ruptura**



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESTUDO REOLÓGICO

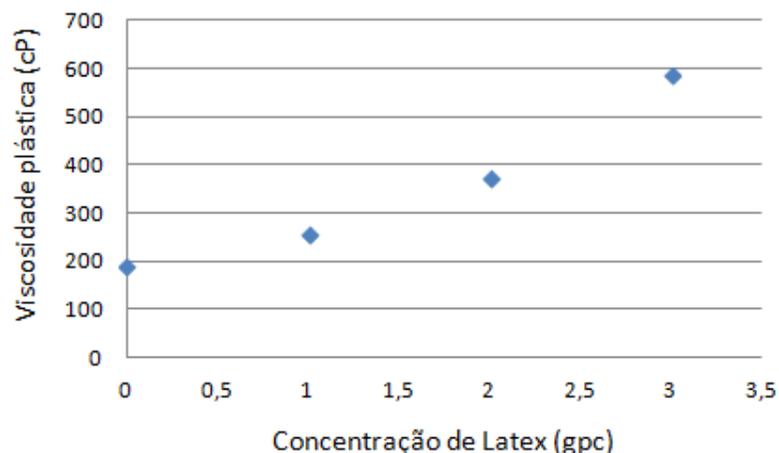
Os ensaios de reologia visam avaliar a resistência ao escoamento, através de medidas de deflexão de uma mola em um viscosímetro rotacional coaxial, desta forma, é possível calcular coeficientes referentes aos modelos reológicos de Bingham e de Potencial. O modelo de Bingham retorna valores de Viscosidade Plástica (VP) e de Limite de escoamento (LE). Na tabela 4.1 estão apresentados os parâmetros reológicos obtidos.

**Tabela 4.1: Parâmetros reológicos obtidos a partir dos modelos de Bingham e de Potência com diferentes concentrações de Látex SBR**

<b>Objeto de estudo:</b> Concentração de Látex SBR	<b>0 gpc</b>	<b>1gpc</b>	<b>2 gpc</b>	<b>3gpc</b>
VP (cp)	190,35	256,26	374,96	586,34
LE, lbf/100 pé <sup>2</sup>	15,32	33,91	69,93	141,51
Correlação	0,9991	0,9965	0,9939	0,9911
N	0,7208	0,6613	0,5531	0,5380
k	0,0222	0,0466	0,1334	0,2507
Correlação	0,9937	0,9993	0,9942	0,9991
Gi, lbf/100 pé <sup>2</sup>	4	10	35	81
Gf, lbf/100 pé <sup>2</sup>	23	48	130	215

Avaliando o modelo de Bingham, o coeficiente viscosidade plástica aumentou com o aumento do Látex SBR (Figura 14). O aumento da concentração do Látex SBR contribuiu para a diminuição da dispersão das partículas e de suas velocidades de movimentação, o que aumenta o atrito entre elas e, portanto, piorando sua fluidez em taxas de deformação mais altas.

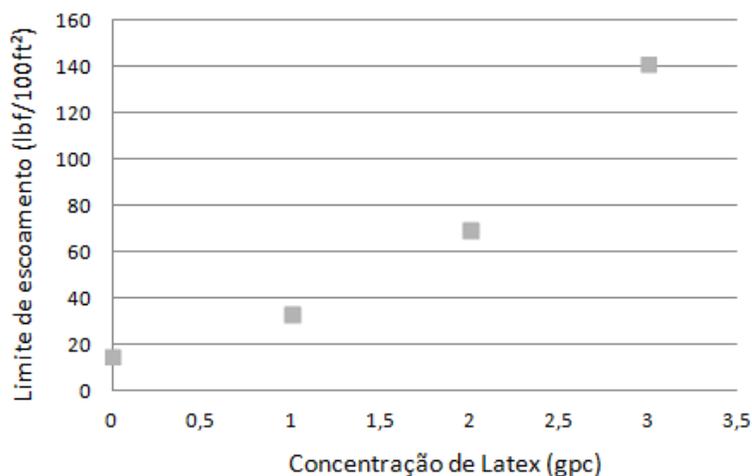
**Figura 14: Curva de Viscosidade plástica em função da concentração de látex SBR**



O látex SBR reage com o produto de hidratação do  $C_3A$ , o qual é responsável pelas propriedades reológicas das pastas de cimento. Esta interação de superfície aumenta a viscosidade do sistema. Este comportamento também pode ser influenciado pela interação das longas cadeias químicas do látex SBR que, ao interligar-se uma com as outras, podem entrelaçar-se produzindo uma grande rede tridimensional (MACHADO, 2002).

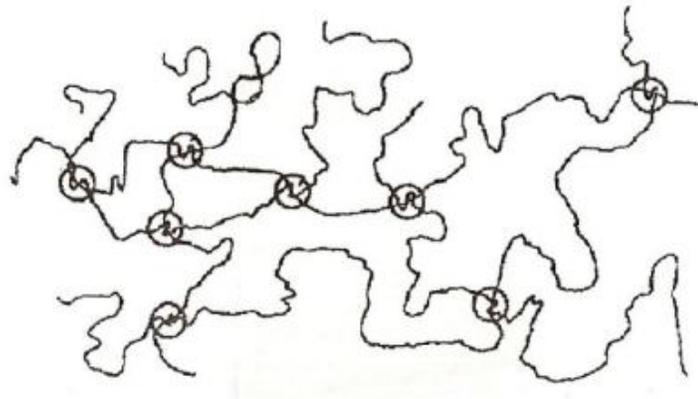
Assim como a viscosidade plástica, o limite de escoamento (i.e., a tensão mínima para provocar uma deformação) também possui o mesmo comportamento. (Figura 15).

**Figura 15: Limite de escoamento em função da concentração de látex SBR**



Este comportamento também está relacionado ao entrelaçamento das longas cadeias químicas do Látex SBR (Figura 16), causando diminuição da fluidez e aumentando a viscosidade. Neste sentido, é necessária uma tensão maior para iniciar o movimento do fluido com o aumento da concentração do Látex SBR.

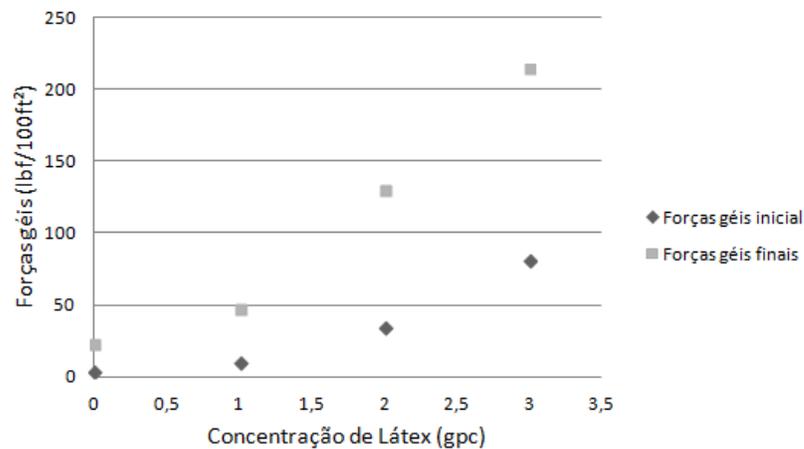
**Figura 16: Entrelaçamento das cadeias químicas do Látex SBR**



A teoria relativa ao entrelaçamento ainda pode ser confirmada pelo aumento da resistência do gel com o aumento da concentração do Látex SBR, tanto para iniciar o movimento do fluido (gel inicial,  $G_i$ ), quanto para retomar o movimento (gel final,  $G_f$ ).

A força gel é a tensão mínima necessária para provocar o escoamento do fluido superior ao limite de escoamento real e quebra dos géis formados. A formação de géis é um fenômeno proporcional ao tempo e a concentração do componente Látex SBR (Figura 17).

**Figura 17: Forças géis em função da concentração de látex SBR**



De acordo com a norma NBR 9831, o Limite de escoamento em pastas de cimento deve estar entre 30 lbf/ft<sup>2</sup> e 70 lbf/ft<sup>2</sup> para temperaturas de 52°C (125°F). Neste sentido, apenas a pasta de 1gpc apresentou Limite de escoamento de acordo com a norma. Contudo estes parâmetros são estabelecidos para sistemas contendo apenas cimento e água. No caso de pastas aditivadas, os parâmetros reológicos podem variar de acordo com os limites de pressão de bombeio. Para ajustar as pastas ao intervalo adequado, os aditivos devem ser controlados ou novos aditivos devem ser adicionados.

O aditivo dispersante tem função direta para diminuir os valores de viscosidade das pastas, uma vez que atua adsorvendo aos grãos de cimento ao longo das reações de hidratação inicial para o conjunto final. Dependendo da estrutura química do dispersante, o efeito é atribuído a repulsões eletrostáticas ou repulsões estéricas.

Foi formulada mais uma pasta com o dobro da concentração do dispersante com intuito de inferir atuação do dispersante sob os valores de Viscosidade Plástica e Limite de escoamento (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2: Coeficientes dos modelos reológicos de Bingham e Potencial para variação da concentração de Látex SBR com duplicação do dispersante**

<b>Objeto de estudo:</b>	<b>3gpc (com 0,06 gpc de dispersante)</b>	<b>3gpc (com 0,12 gpc de dispersante)</b>
Concentração de Látex SBR		
VP (cp)	586,34	486,96
LE, lbf/100 pé <sup>2</sup>	141,51	137,75
Correlação	0,9911	0,9929
n	0,5380	0,4850
k	0,2507	0,2924
Correlação	0,9991	0,9967
Gi, lbf/100 pé <sup>2</sup>	81	72
Gf, lbf/100 pé <sup>2</sup>	215	169

Foi observado que a viscosidade plástica foi fortemente influenciada com a maior concentração de dispersante na formulação. Isto ocorre, pois, o dispersante atua na dispersão dos grãos de cimento, influenciada pela repulsão eletrostática.

Apesar da queda de 16,95% da viscosidade plástica, ainda há distância do intervalo estabelecido pela norma. Isto sugere que é possível tentar adicionar maiores quantidades de dispersante na formulação para torná-la mais fluida.

O grande revés da utilização do Látex SBR em pastas de cimento é o aumento exponencial da viscosidade final da pasta. Inclusive, isso impossibilita a adição de maiores concentrações de Látex (a cima de 3 gpc).

#### 4.2 VOLUME DE FILTRADO

O objetivo deste teste é investigar a perda de filtrado para a formação. Segundo a API, para operações de squeeze, o filtrado deve ser de 70 a 120 mL/30 min, e para preenchimento de canais finos, não deve ultrapassar 50 mL/30 min. Entretanto, a perda de filtrado de pasta de cimento sem aditivos geralmente supera 1500 mL/30 min.

**Tabela 4.3: Valores de volume de filtrado para a variação do Látex SBR**

<b>Objeto de estudo:</b> Concentração de Látex SBR	<b>Volume de Filtrado</b>
0gpc (com 0,06 gpc de dispersante)	34 ml
1gpc (com 0,06 gpc de dispersante)	20,5 ml
2gpc (com 0,06 gpc de dispersante)	11 ml
3gpc (com 0,06 gpc de dispersante)	6,5 ml
3gpc (com 0,12 gpc de dispersante)	5,5 ml

O volume de filtrado foi inversamente proporcional à concentração do aditivo polimérico, isso se dar em função do bloqueio das redes poliméricas formado pela deposição do polímero nos espaços vazios entre os grãos de cimento, o que dificultou o fluxo da água nas pastas de cimento (FREITAS, 2008 apud OHAMA, 1998).

O aumento da concentração do aditivo dispersante interferiu na perda de volume de filtrado devido a sua ação de dispersão molecular, contudo, não se trata de uma ação tão relevante com seria a alteração do aditivo controlador de filtrado.

#### 4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (API)

Pastas aditivas com Látex SBR devem apresentar propriedades mecânicas compatíveis com baixas e altas temperaturas, ou seja, ter boa resistência mecânica e

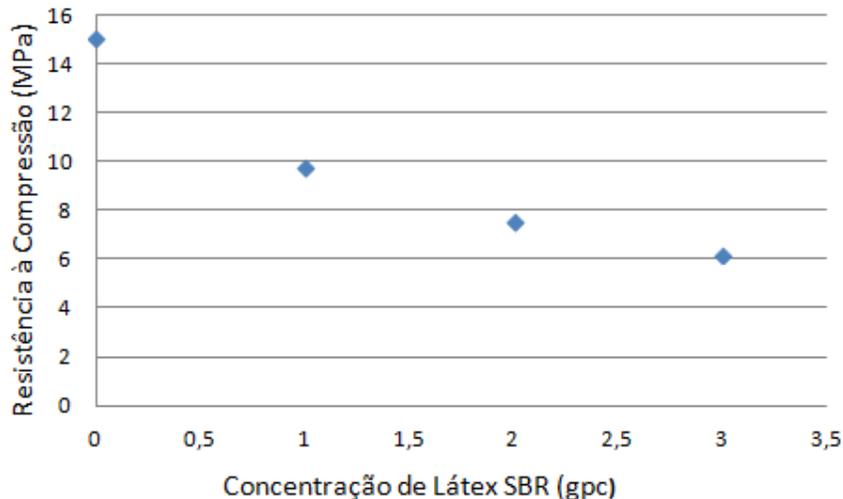
flexibilidade para suportar esforços cíclicos. Uma boa resistência deve garantir o selamento de canhoneados. No método destrutivo, as amostras das pastas foram preparadas e curadas por 24h à temperatura de BHST e após a cura, são levadas às prensas hidráulicas onde são submetidas a uma pressão uniaxial até a ruptura.

Os resultados a seguir demonstram as tendências de redução da resistência à compressão (Figura 18) e aumento nos valores de deformação elástica (Figura 19) com o aumento da concentração do polímero Látex SBR.

A adição do Látex não promove apenas a redução da resistência à compressão, promove também a redução da taxa de ganho de resistência, pois à medida que a concentração do polímero aumenta, uma maior quantidade de estrutura amorfa está presente na pasta de cimento (OLIVEIRA, 2011).

Outro fator relevante é que a medida que a concentração de Látex SBR aumenta, ocorre um aumento significativo no número de poros na superfície de fratura dos corpos, diminuindo, também, a sua resistência à compressão.

**Figura 18: Resistência à compressão em função da concentração de látex SBR**

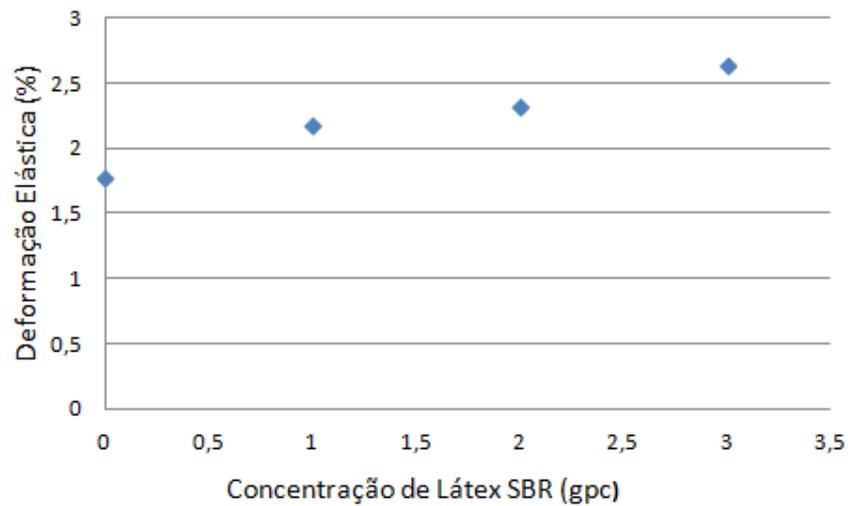


A adição do Látex é proporcional à capacidade da pasta de cimento se deformar e ao módulo de elasticidade, ou seja, a pasta torna-se mais capaz de compactar-se ao sofrer um esforço antes da ruptura, e, em potencializa sua capacidade de retornar a uma estrutura similar à anterior ao esforço num comportamento de resistência elástica.

O Látex torna o material consideravelmente mais flexível devido a sua falta de simetria ao longo da cadeia, faz com que a resistência da pasta de cimento seja mais dependente da concentração do polímero (OLIVEIRA, 2011).

O aumento dos coeficientes de deformação é provocado, pois o Látex 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 19: Deformação elástica em função da concentração de látex SBR**



## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho foi elaborado com o intuito de averiguar as propriedades reológicas, de perda de filtrado e de resistência mecânica para pastas de cimento aditivadas com o componente Látex SBR. Pastas de cimento aditivadas com componentes poliméricos são largamente utilizadas em campo com o intuito de prevenir a desgasta da tubulação com esforços mecânicos (relativos às altas pressões e temperatura) e esforços químicos.

- ◆ Do ponto de vista reológico, as pastas apresentaram aumentos exponenciais da Viscosidade plástica e do Limite de escoamento ao adicionar o Látex SBR. O aumento do látex atuou na diminuição da dispersão das partículas e de suas movimentações, aumentando o atrito entre elas e piorando a fluidez. As longas cadeias químicas do Látex também contribuíram para este processo através do entrelaçamento.
- ◆ O Látex foi bastante nocivo aos valores do Limite de Escoamento e deve ser adicionado com o auxílio de aditivos ajustadores.
- ◆ Ao duplicar o valor de concentração do Dispersante, foi observado que a viscosidade plástica foi fortemente afetada com a maior concentração de dispersante na formulação. Isto ocorre, pois o dispersante atua na dissociação dos grãos de cimento e repulsão.
- ◆ Apenas da queda de 16,95% da viscosidade plástica, ainda há distância do intervalo estabelecido pela norma. Isto sugere que é possível tentar adicionar maiores quantidades de dispersante na formulação para torna a pasta fluida, apesar da alta concentração de componente viscosificante, o Látex SBR.
- ◆ O aumento da concentração do Látex SBR acarretou em um aumento do volume de filtrado, porém sempre apresentando valores dentro do estabelecido pela NBR 9831.
- ◆ O aumento na concentração do polímero reduziu a resistência à compressão das pastas, porém houve uma melhora nos valores dos coeficientes de deformação das pastas, o que a torna com características aplicáveis a campo de altos esforços mecânicos.

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT. 9831, Cimento **Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos** - Requisitos e métodos de ensaio. 2nd. ed. Rio de Janeiro: ABNT NBR, 2006.

API (American Petroleum Institute). **API Specification 10B: Specification for Cements and Materials for Well Cementing**, 23rd ed. Washinton, DC: 2002. 58 p.

API (American Petroleum Institute). **API Recommended Practice 10B-2: Recommended practice for testing well cements**. 2ª edição, 2013.

BAUER, L. A. Falcão. **Materiais de Construção**. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

CRUZ, M. C. **Metodologia para avaliação de fissuras na interface revestimento – Cimento de poços petrolíferos submetidos à elevada temperatura**. 2013. Monografia apresentada ao curso de Química do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

FREITAS, J. C. O. **Adição de poliuretana em pastas de cimento para poços de petróleo como agente de correção do filtrado**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

GARCÍA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2007.

GONÇALVES, C. S. **Aproveitamento de resíduo agroindustrial para formulação de pastas de cimento para poços de petróleo**. 2013. Monografia apresentada ao curso de Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

KUHLMANN, L.A., **Latex-Modified Concrete for the Repair and Rehabilitation of Bridges**, Int. J. of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1985

MACHADO, J.C.V, **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. Editora Interciência, Petrobrás, Rio de Janeiro, 2002.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. M, **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini. p. 573, 1994.

MELO, A.L.D, **Análise do comportamento reológico de pastas de cimento contendo resíduos de pneu para poços de petróleo**. 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

NELSON, E. B. **Well Cementing**, Saint-Etienne: Schulumberger Education Services, 2006

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2nd. ed. São Paulo: PINI, 1997.

OHAMA, Y. **Polymer-based Admixtures: cement and concret composites**. V.20, p.189-212, 1998.

OLIVEIRA, F. S. D., **Desenvolvimento de pastas de cimento flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor utilizando látex do tipo SBR**. 2011. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2nd. ed. London: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. 2nd. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.