



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas
para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor

Maria das Dores Macedo Paiva

Tese n.º 66/PPGCEM

Natal
2008

Maria das Dores Macedo Paiva

**Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas
para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais na área de polímeros e compósitos.

Orientador: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Natal
2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Paiva, Maria das Dores Macedo.

Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor / Maria das Dores Macedo Paiva. – Natal, RN, 2008.

172 f.

Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.

Co-Orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Geopolímero – Tese. 2. Cimento portland com látex – Tese. 3. Propriedades mecânicas – Tese. 4. Simulação computacional – Tese. 5. Cimentação de poços de petróleo – Tese. 6. Injeção cíclica de vapor – Tese. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Martinelli, Antonio Eduardo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.942.3(043.2)

© Maria das Dores Macedo Paiva, 2008.

Porções © Petróleo Brasileiro S.A., Petrobras, 2008.

Porções © Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2008.

Porções © Halliburton Serviços Ltda., 2008.

Todos os direitos reservados

As informações contidas neste documento podem estar sujeitas à proteção pela Lei de Marcas e Patentes. É expressamente proibida a reprodução ou republicação de qualquer parte deste documento sem a expressa autorização do autor. Partes deste documento podem estar sujeitas a restrições adicionais.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS-PPGCEM**

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **Maria das Dores Macedo Paiva**, defendeu sua Tese de Doutorado intitulada "OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE MECÂNICA DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS PARA USO EM POÇOS SUJEITOS À INJEÇÃO CÍCLICA DE VAPOR", em 31 de Outubro de 2008, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido APROVADA, com conceito A.

Natal, 31 de Outubro de 2008.

Prof.ª Dr.ª Dulce Maria de Araújo Melo
Orientadora e Presidente – UFRN

Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
Examinador Interno – UFRN

Prof.ª Dr.ª Érika Pinto Marinho
Examinadora Externa – UFPE

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Co-Orientador e Examinador Interno – UFRN

Prof. Dr. Romildo Dias Toledo Filho
Examinador Externo – UFRJ

VISTO

Prof. Dr. Wilson Acchar
Coordenador do PPGCEM

Dedico esta tese especialmente a:

Maria Neuza Macedo (vovó), **Ulismar Macedo de Paiva** (mainha), **Caline Macedo de Paiva** (irmã), **Regina Jales de Moura** (vovó 2, *in memoriam*) e **Jacilda Cavalcante Melo da Silva** (mainha 2) por terem me permitido chegar até aqui.

Meu esposo, **Emílio César Cavalcante Melo da Silva**, pelo apoio, presença, incentivo e contribuição constante e incondicional na minha vida.

AGRADECIMENTOS

À ANP e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da UFRN, pelo suporte financeiro e oportunidade concedida de capacitação acadêmica;

À PETROBRAS, representada pelo sr. Romero Gomes da Silva Araújo, pela parceria ao longo da minha formação acadêmica na UFRN e pela autorização concedida para a conclusão desta tese;

Aos Professores Dulce Maria de Araújo Melo e Antonio Eduardo Martinelli pela orientação acadêmica, amizade e acesso concedido aos recursos do LABCIM/UFRN e LATMAT/UFRN para conclusão deste estudo;

A Halliburton Serviços Ltda., representada pelo sr. Fideldigno Gomes da Silva pelo encorajamento e autorização para concluir esta tese. Aos colegas de trabalho, Hilma Rosângela, Marcelo Cunha e José Anchieta Melo, pelo suporte durante minha ausência, viabilizando a conclusão desta tese;

A UFRJ, representada pelo Professor Romildo Toledo Filho, pelo acesso irrestrito aos recursos do LABEST/COPPE que permitiram o enriquecimento deste estudo. Aos amigos do LABEST/UFRJ pela colaboração e incentivo imensuráveis na reta final da tese: Rosana, Vívian, Reila, Guilherme, Ederli, Cinthia e aos srs. Julio e Élcio. Ao IMA/UFRJ e IFSC/USP, representados respectivamente pelos Professores Maria Inês Tavares e José Schneider, pela presteza na realização das análises de ^1H -RMN e ^{29}Si -RMN, além da valiosa discussão dos resultados;

Aos integrantes iniciais (Profa. Érika Marinho, Túlio, Flank, Roseane Brito, Ulisses, Enguelberto, Issao e Hiromi) e atuais (Andreza, Érica Gurgel, Júlio, Roseane, Bruno, Diego, Daniel, Elisângela, Priscila e Petrúcia) do LABCIM/UFRN; aos integrantes do LABTAM (Rodrigo e Alexandre), LAPOL (Jeanne Hemetério) e Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (Jéssica) da UFRN, pelo apoio, amizade e grande colaboração nas várias etapas do desenvolvimento deste trabalho;

A todos os alunos e professores de graduação e pós-graduação da UFRN com quem tive oportunidade de conviver, aprender e trocar experiências, desde meu ingresso nesta instituição, mas que não tive espaço aqui para registrar.

Meus sinceros agradecimentos!

“A perseverança tudo vence!” (provérbio popular)

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento” (Platão)

RESUMO

PAIVA, M. D. M. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. 172f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

Poços sujeitos à injeção cíclica de vapor apresentam importantes desafios para desenvolvimento de pastas de cimentação, devido principalmente aos esforços de tração causados pelos gradientes térmicos durante a sua vida útil. Falhas em cimentações que empregaram pastas convencionais de elevada resistência à compressão levaram ao emprego de pastas mais flexíveis e/ou dúcteis, com destaque para as pastas de cimento Portland com adição de látex. Recentes pesquisas têm apresentado pastas geopoliméricas como alternativa. Estas pastas cimentantes são baseadas na ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos como o metacaulim ou a cinza volante e possuem propriedades vantajosas como alta resistência à compressão, rápido endurecimento e estabilidade térmica. Encontram-se na literatura formulações geopoliméricas básicas que atendem às especificações da indústria de petróleo, incluindo reologia, resistência à compressão e tempo de espessamento. Neste trabalho, desenvolveu-se novas formulações geopoliméricas à base de metacaulim, silicato de potássio, hidróxido de potássio, microsilica e fibra mineral, utilizando o estado da arte em composição química, modelagem de misturas e aditivação para otimizar as propriedades relevantes para a cimentação de poços. Partindo de razões molares consideradas ideais na literatura ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$), realizou-se um estudo de misturas secas baseado no modelo do empacotamento compressível, obtendo-se um volume ótimo de 6% para o material sólido adicional. Este material (microsilica e fibra mineral) serve tanto como fonte de sílica adicional (no caso da microsilica) quanto reforço mecânico, principalmente no caso da fibra mineral, a qual incrementou a resistência à tração. Realizou-se o primeiro estudo mecânico triaxial desta classe de pastas. Para efeito de comparação, também foi realizado um estudo mecânico de pastas convencionais à base de látex. Apesar de diferenças no modo de ruptura (frágil no caso dos

geopolímeros, dúctil no caso das pastas com látex), a superior resistência compressiva uniaxial (37 MPa para a pasta geopolimérica P5 versus 18 MPa para a pasta convencional P2), comportamento triaxial similar (ângulo de atrito – 21° para P5 e P2) e menor rigidez (na região elástica – 5,1 GPa para P5 versus 6,8 GPa para P2) das pastas geopoliméricas permitiu uma capacidade de absorção de energia (155 kJ/m³ para P5 versus 208 kJ/m³ para P2) comparável entre as duas, sendo que os geopolímeros atuam no regime elástico, sem a microfissuração presente nas pastas com látex. Assim, os geopolímeros estudados neste trabalho devem ser dimensionados para aplicações no regime elástico para evitar fraturas frágeis. Finalmente, a resistência à tração do geopolímero é originalmente pobre (1,3 MPa para a pasta geopolimérica P3) devido à sua estrutura frágil. Entretanto, após a aditivação desse sistema com fibra mineral, a resistência à tração do mesmo tornou-se equivalente (2,3 MPa para P5 e 2,1 MPa para P2) à das pastas com látex. A viabilidade técnica das formulações convencionais e geopoliméricas foi avaliada durante toda a vida útil do poço, incluindo os esforços devidos à injeção cíclica de vapor. Esta análise foi feita utilizando um software de simulação à base de elementos finitos. Verificou-se que as pastas convencionais são viáveis até a temperatura de 204°C (400°F) e as geopoliméricas acima de 260°C (500°F).

Palavras-chave: Cimentação de poços de petróleo; injeção cíclica de vapor; geopolímero; propriedades mecânicas; cimento Portland com látex; simulação computacional.

ABSTRACT

PAIVA, M. D. M. **Optimization and mechanical analysis of geopolymeric slurries for use in cyclic steam injection wells**. 2008. 172f. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

Oil wells subjected to cyclic steam injection present important challenges for the development of well cementing systems, mainly due to tensile stresses caused by thermal gradients during its useful life. Cement sheath failures in wells using conventional high compressive strength systems lead to the use of cement systems that are more flexible and/or ductile, with emphasis on Portland cement systems with latex addition. Recent research efforts have presented geopolymeric systems as alternatives. These cementing systems are based on alkaline activation of amorphous aluminosilicates such as metakaolin or fly ash and display advantageous properties such as high compressive strength, fast setting and thermal stability. Basic geopolymeric formulations can be found in the literature, which meet basic oil industry specifications such as rheology, compressive strength and thickening time. In this work, new geopolymeric formulations were developed, based on metakaolin, potassium silicate, potassium hydroxide, silica fume and mineral fiber, using the state of the art in chemical composition, mixture modeling and additivation to optimize the most relevant properties for oil well cementing. Starting from molar ratios considered ideal in the literature ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.8$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$), a study of dry mixtures was performed, based on the compressive packing model, resulting in an optimal volume of 6% for the added solid material. This material (silica fume and mineral fiber) works both as an additional silica source (in the case of silica fume) and as mechanical reinforcement, especially in the case of mineral fiber, which incremented the tensile strength. The first triaxial mechanical study of this class of materials was performed. For comparison, a mechanical study of conventional latex-based cementing systems was also carried out. Regardless of differences in the failure mode (brittle for geopolymers, ductile for latex-based systems), the superior uniaxial compressive strength (37 MPa for the geopolymeric slurry P5 versus 18

MPa for the conventional slurry P2), similar triaxial behavior (friction angle – 21° for P5 and P2) and lower stiffness (in the elastic region – 5.1 GPa for P5 versus 6.8 GPa for P2) of the geopolymeric systems allowed them to withstand a similar amount of mechanical energy (155 kJ/m³ for P5 versus 208 kJ/m³ for P2), noting that geopolymers work in the elastic regime, without the microcracking present in the case of latex-based systems. Therefore, the geopolymers studied on this work must be designed for application in the elastic region to avoid brittle failure. Finally, the tensile strength of geopolymers is originally poor (1.3 MPa for the geopolymeric slurry P3) due to its brittle structure. However, after additivition with mineral fiber, the tensile strength became equivalent to that of latex-based systems (2.3 MPa for P5 and 2.1 MPa for P2). The technical viability of conventional and proposed formulations was evaluated for the whole well life, including stresses due to cyclic steam injection. This analysis was performed using finite element-based simulation software. It was verified that conventional slurries are viable up to 204°F (400°C) and geopolymeric slurries are viable above 500°F (260°C).

Keywords: Oil well cementing; cyclic steam injection; geopolymer; mechanical properties; latex-based Portland cement system; computer simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Compostos cristalinos encontrados no cimento Portland não hidratado, adaptado de [HEWLETT, 2001].	25
Figura 2 – Etapas da hidratação do cimento Portland, adaptado de [NELSON, 1990].	28
Figura 3 – Bombeio da pasta fluida e evolução do processo de pega do cimento Portland, adaptado de [NELSON, 1990].	29
Figura 4 – Esquema das estruturas moleculares de polissialatos, adaptado de [DAVIDOVITS, 1991].	36
Figura 5 – Estrutura do polissialato do tipo sodalita [DAVIDOVITS, 1991].	36
Figura 6 – Esquema do mecanismo de geopolimerização [DAVIDOVITS, 1991].	38
Figura 7 – Perfil e objetivos de uma operação de cimentação primária típica, adaptado de [NELSON, 1990].	40
Figura 8 – Perfil de uma operação de compressão de cimento típica, adaptado de [HALLIBURTON, 2002].	41
Figura 9 – Exemplos de operações de compressão de cimento, [HALLIBURTON, 2002].	42
Figura 10 – Tipos de fluido. (A) Newtoniano, (B) Binghamiano, (C) Pseudoplástico, (D) Dilatante, (E) Pseudoplástico com limite de escoamento, adaptado de [MACHADO, 1997].	43
Figura 11 – Comportamento reológico de um fluido tixotrópico, adaptado de [MACHADO, 1997].	45
Figura 12 – Elemento representativo de volume, tensões na face perpendicular a x e força T em um plano arbitrário.	49
Figura 13 – Círculo de Mohr, tensões em um plano arbitrário ($\sigma_a \times \tau_a$) e tensões principais (σ_1 , σ_2 e σ_3).	49
Figura 14 – Tipos possíveis de deformação.	50
Figura 15 – Relação tensão-deformação para três comportamentos idealizados.	52
Figura 16 – Critério duplo de ruptura e círculos de Mohr no momento da ruptura para os ensaios de tração (esquerda), compressão uniaxial (centro) e compressão triaxial (direita).	54
Figura 17 – Esquemas dos ensaios mecânicos. (a) Compressão uniaxial, (b) Compressão triaxial, (c) Origem da força de pressão F_p aplicada sobre o pistão durante o ensaio triaxial e (d) Tração por compressão diametral.	54
Figura 18 – Mecanismos básicos de relaxação para fluidos em poros de rochas [COATES, 1999].	58
Figura 19 – Na presença de múltiplos poros, tem-se uma sobreposição do efeito de várias exponenciais, como modelado pela Equação (8) [COATES, 1999].	59
Figura 20 – Esquema do poço vertical modelo e da janela de projeto.	68
Figura 21 – Metodologia empregada para as pastas convencionais.	70
Figura 22 – Metodologia empregada para as pastas geopoliméricas.	71
Figura 23 – Configurações adotadas nos ensaios mecânicos.	81
Figura 24 – Esquema ilustrativo dos conceitos de compactidade máxima (Φ^*) e fração de sólidos (Φ). (a) Mistura seca onde é determinado Φ^* e (b) Pasta onde se determina Φ .	85

Figura 25 – Malhas típicas empregadas pelo simulador, de fora (formação) para dentro (revestimento). As cores denotam dano ao material previsto pela simulação, sendo azul = intacto e vermelho = máximo dano.	86
Figura 26 – Curvas granulométricas para as matérias-primas estudadas.	92
Figura 27 – Difratoograma de raios-X para o metacaulim.	95
Figura 28 – Difratoograma de raios-X para a microssílica.	95
Figura 29 – Difratoograma de raios-X para a fibra mineral.	96
Figura 30 – Espectro de absorção de infravermelho do metacaulim RN.	96
Figura 31 – Espectro de absorção de infravermelho da microssílica.	97
Figura 32 – Espectro de absorção de infravermelho da fibra mineral.	97
Figura 33 – Análise termogravimétrica para os materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.	98
Figura 34 – Análise térmica diferencial para os materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.	99
Figura 35 – MEV dos materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.	100
Figura 36 – EDX dos materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.	101
Figura 37 – Espectros de ^{29}Si -RMN dos materiais precursores.	102
Figura 38 – Viscosidade plástica das misturas preliminares em função da fração de sólidos.	104
Figura 39 – Viscosidade plástica das misturas preliminares em função da fração relativa de sólidos. Linha tracejada: limite sugerido por Barlet-Gouedart [2008(a)].	105
Figura 40 – Tempo de pega das misturas preliminares em função do teor de água.	106
Figura 41 – Propriedades reológicas versus concentração de Portland (%) de sistemas geopolímero-Portland.	108
Figura 42 – Resistência à compressão uniaxial versus concentração de Portland de sistemas geopolímero-Portland.	109
Figura 43 – Difratoograma de raios-X das pastas geopoliméricas P3 e P3.B.	112
Figura 44 – Difratoograma de raios-X das pastas geopoliméricas P4 e P4.B.	112
Figura 45 – Difratoograma de raios-X das pastas geopoliméricas P5 e P5.B.	113
Figura 46 – Espectro de absorção de infravermelho das pastas P3 e P3.B.	113
Figura 47 – Espectro de absorção de infravermelho das pastas P4 e P4.B.	114
Figura 48 – Espectro de absorção de infravermelho das pastas P5 e P5.B.	114
Figura 49 – Análise termogravimétrica das pastas geopoliméricas estudadas.	116
Figura 50 – Análise térmica diferencial para as pastas geopoliméricas estudadas.	117
Figura 51 – Calorimetria exploratória diferencial para as pastas geopoliméricas estudadas.	117
Figura 52 – Análises termomecânicas para as pastas geopoliméricas estudadas.	118
Figura 53 – MEV das pastas geopoliméricas P3, P4 e P5.	119
Figura 54 – MEV das pastas geopoliméricas P3.B, P4.B e P5.B.	120

Figura 55 – EDX das pastas geopoliméricas P3, P4 e P5 estudadas.....	121
Figura 56 – EDX das pastas geopoliméricas P3.B, P4.B e P5.B.	122
Figura 57 – Curvas de relaxação <i>spin</i> -rede para pastas P3 e P3.B.	124
Figura 58 – Curvas de relaxação <i>spin</i> -rede para pastas P4 e P4.B.	124
Figura 59 – Curvas de relaxação <i>spin</i> -rede para pastas P5 e P5.B.	125
Figura 60 – Espectros de ^{29}Si -RMN das pastas geopoliméricas.....	129
Figura 61 – Curvas de tensão-deformação axial e lateral típicas para as pastas convencionais estudadas.	133
Figura 62 – Curvas de tensão-deformação triaxiais típicas para as pastas convencionais estudadas.	135
Figura 63 – Círculos de Mohr e envoltória de Mohr para as pastas convencionais estudadas.....	136
Figura 64 – Envoltórias de Mohr para as pastas convencionais estudadas.....	137
Figura 65 – Resistências à tração indiretas típicas para as pastas convencionais estudadas.	137
Figura 66 – Propriedades mecânicas uniaxiais típicas para as pastas convencionais estudadas. .	138
Figura 67 – Curvas de tensão-deformação axial e lateral típicas para as pastas geopoliméricas estudadas.	140
Figura 68 – Curvas de tensão-deformação triaxiais típicas para as pastas geopoliméricas estudadas.	141
Figura 69 – Círculos de Mohr e envoltórias de Mohr para as pastas geopoliméricas estudadas. ..	142
Figura 70 – Envoltórias de Mohr para as pastas geopoliméricas estudadas.	143
Figura 71 – Resistências à tração indiretas típicas para as pastas geopoliméricas estudadas.	143
Figura 72 – Propriedades mecânicas uniaxiais típicas para as pastas geopoliméricas estudadas.	144
Figura 73 – Capacidade restante em função da profundidade para a pasta P2.	147
Figura 74 – Capacidade restante em função da pressão para a pasta P2.	148
Figura 75 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P0.....	149
Figura 76 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P1.....	149
Figura 77 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P2.....	150
Figura 78 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P3.....	151
Figura 79 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P4.....	151
Figura 80 – Capacidade restante em função da temperatura para a pasta P5.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de cimentos de acordo com ASTM, ABNT e API.....	26
Tabela 2 – Dados assumidos para o poço vertical modelo.....	68
Tabela 3 – Materiais utilizados no preparo das pastas convencionais.	69
Tabela 4 – Materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.	70
Tabela 5 – Dados da formação e revestimento para simulação.	87
Tabela 6 – Dados das pastas utilizadas na simulação.	88
Tabela 7 – Análises químicas para as pastas convencionais estudadas.....	91
Tabela 8 – Análises granulométricas das matérias primas.	91
Tabela 9 – Compacidades experimentais para os sólidos estudados.	93
Tabela 10 – Coeficientes de interação para os sistemas binários estudados.....	94
Tabela 11 – Áreas específicas para os sólidos estudados.	94
Tabela 12 – Tabela sumário das pastas geopoliméricas propostas.	111
Tabela 13 – Resumo dos resultados de ^1H -RMN (tempo de relaxação spin-rede).....	127
Tabela 14 – Quantitativos dos espectros de ^{29}Si -RMN das pastas geopoliméricas.....	129
Tabela 15 – Tabela sumário das pastas convencionais investigadas.....	130
Tabela 16 – Resultados dos ensaios API para as pastas convencionais.	131
Tabela 17 – Resultados dos ensaios API para as pastas geopoliméricas propostas.	132
Tabela 18 – Ensaio e propriedades mecânicas obtidas para as pastas convencionais estudadas.	139
Tabela 19 – Ensaio e propriedades mecânicas obtidas para as pastas geopoliméricas estudadas.	145
Tabela 20 – Propriedades mecânicas das pastas curadas em autoclave.....	146
Tabela 21 – Modos de falha das pastas convencionais na injeção de vapor.....	150
Tabela 22 – Modos de falha das pastas geopoliméricas na injeção de vapor.	152

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	18
1 – INTRODUÇÃO	20
1.1 – CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	20
1.2 – OBJETIVOS	22
1.3 – ORGANIZAÇÃO DA TESE	22
2 – REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 – CIMENTO PORTLAND	24
2.1.1 – Definição e Composição Química	24
2.1.2 – Classificação	25
2.1.3 – Reações de Hidratação	26
2.1.4 – Tempos de Pega e Cura	29
2.1.5 – Efeitos da Temperatura e Retrogressão de Resistência Mecânica	30
2.1.6 – Efeitos da Retração Volumétrica	31
2.2 – GEOPOLÍMEROS	32
2.2.1 – Definição	32
2.2.2 – Contexto	32
2.2.3 – Aplicações para a Indústria de Petróleo	34
2.2.4 – Designação Química e Estruturas	35
2.2.5 – Síntese e Mecanismos de Reação	37
2.3 – CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	39
2.3.1 – Operações de Cimentação	39
2.3.2 – Propriedades de Pastas de Cimento	42
2.3.3 – Aditivos Empregados em Pastas de Cimento	46
2.4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS	48
2.4.1 – Tensões	48
2.4.2 – Deformações	50
2.4.3 – Elasticidade Linear	51
2.4.3 – Termo-Química-Mecânica	51
2.4.4 – Resistência Mecânica	52
2.4.5 – Ensaios Mecânicos	54
2.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	56

2.5.1 – RMN de Hidrogênio.....	56
2.5.2 – RMN de Silício.....	59
2.6 – INJEÇÃO DE VAPOR.....	62
2.6.1 – Definição	62
2.6.1 – Cimentação de Poços do Nordeste do Brasil.....	62
2.6.2 – Problemas Observados na Cimentação de Poços de Vapor.....	63
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 – POÇO MODELO.....	67
3.2 – MATERIAIS	69
3.2.1 – Pastas Convencionais de Cimento Portland	69
3.2.2 – Pastas Geopoliméricas	69
3.3 – MÉTODOS	70
3.3.1 – Caracterização de Materiais.....	71
3.3.2 – Preparação e Ensaios de Pastas Conforme Normas da API	75
3.3.3 – Caracterização de Pastas Geopoliméricas Curadas.....	78
3.3.4 – Ensaios Mecânicos	79
3.3.5 – Modelo do Empacotamento Compressível (MEC)	82
3.3.6 – Simulação do Problema de Injeção de Vapor	85
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1 – PASTAS GEOPOLIMÉRICAS	90
4.1.1 – Caracterização das Matérias-Primas	90
4.1.2 – Reologia de Misturas Preliminares.....	103
4.1.3 – Tempo de Pega de Misturas Preliminares.....	106
4.1.4 – Compatibilidade com Pastas de Cimento Portland	107
4.1.5 – Formulação de Pastas Geopoliméricas.....	110
4.1.6 – Caracterização das Pastas Geopoliméricas Curadas	111
4.2 – ENSAIOS DE PASTAS FLUIDAS CONFORME NORMAS DA API	129
4.2.1 – Pastas Convencionais de Cimento Portland	129
4.2.2 – Pastas Geopoliméricas	131
4.3 – ENSAIOS MECÂNICOS DE PASTAS CURADAS	133
4.3.1 – Pastas Convencionais de Cimento Portland	133
4.3.2 – Pastas Geopoliméricas	139
4.4 – SIMULAÇÃO DO PROBLEMA DE INJEÇÃO DE VAPOR	146
4.4.1 – Estudos Preliminares	146

5 – CONCLUSÕES	154
5.1 – CONCLUSÕES GERAIS.....	154
5.2 – CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS	157
5.3 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	157
REFERÊNCIAS	159
GLOSSÁRIO	168

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

O foco principal desse trabalho é a análise da viabilidade técnica do uso de pastas geopoliméricas para a cimentação de poços de petróleo que recebem a injeção cíclica de vapor localizados no nordeste do Brasil.

Poços rasos da região nordeste do Brasil recebem injeção cíclica de vapor após aproximadamente um ano de produção. A utilização de vapor visa reduzir a alta viscosidade do óleo presente nessa região, gerando um incremento na produtividade desses poços. Esta técnica expõe a bainha cimentante a altas variações de temperatura ao longo da vida útil do poço [DEAN, 2002].

Segundo Bezerra (informação verbal¹), o procedimento utilizado para injeção cíclica de vapor consiste na interrupção da produção desses poços, seguido do ciclo de injeção de vapor aplicando-se uma pressão de injeção de 0,97 a 6,3 MPa (140 a 920 psi) com temperaturas de vapor entre 260 a 320°C (500 e 600°F) por 20 dias ininterruptos. Na seqüência, o poço é fechado por 10 dias para permitir a dissipação de calor e esta ciclagem é repetida em intervalos de 6 meses a 1 ano, a depender da necessidade de cada poço.

Dean e Torres [2002] relataram falhas na bainha cimentante de poços localizados em diversos campos produtores da região nordeste do Brasil, após um ou mais ciclos de injeção de vapor. Neste cenário, haviam sido utilizados pastas convencionais à base de cimento Portland com alta resistência à compressão e baixa resistência à tração. Operações onerosas para correção dessas cimentações foram necessárias, levando ao desenvolvimento em 2000, de pastas flexíveis à base de látex, para uso neste tipo de poço.

Neste cenário, o uso de pastas com características elásticas é recomendado, pois a injeção cíclica de vapor gera esforços termomecânicos na bainha de cimento. Estes esforços podem conduzir a diversos mecanismos de falha no cimento endurecido, seja por perda de aderência (nas interfaces bainha–formação e/ou bainha–revestimento) ou por perda de isolamento zonal (através de fissuração por cisalhamento e/ou fissuras radiais na bainha).

¹ BEZERRA, Marcos Túlio A.; Petrobras UN-RN/CE, 2008.

A ciclagem térmica submete o poço (constituído de revestimento, bainha cimentante e formação) a altas variações de temperatura. O aquecimento se inicia pelo revestimento e se propaga radialmente até a formação. Este aquecimento causa a expansão térmica do revestimento, a qual é restringida pela bainha de cimento originando nestas tensões tangenciais de tração [GOODWIN, 1992]. Na interface cimento–formação, a expansão diferencial entre esses dois materiais também gerará esforços nos mesmos, podendo causar fratura ou perda de aderência. Durante o período inicial de propagação de calor, serão geradas tensões adicionais devido ao choque térmico em todos os materiais envolvidos. Dean [2002] relata que, na maioria dos casos práticos, o mecanismo de falha da bainha é a fissuração radial levando a perda de isolamento hidráulico.

Todos os fatores mencionados acima têm motivado a indústria a buscar pastas alternativas e/ou melhorias para as pastas atualmente aplicadas.

O desenvolvimento de formulações geopoliméricas para aplicação em poços de petróleo é recente quando comparada aos demais campos de aplicação dessa classe de material, como discutido em detalhes na seção 2.2.1. Existe hoje no âmbito da UFRN um amplo mapeamento de composições, condições de síntese e influência da matéria-prima sobre o comportamento final de geopolímeros, principalmente mecânico e reológico, tendo em vista esta aplicação [MARINHO, 2004], [NÓBREGA, 2006] e [PINTO, 2007].

Conhecendo-se os principais mecanismos de falha de bainhas de cimento durante a injeção de vapor, realizou-se uma série de ensaios mecânicos em pastas convencionais e geopoliméricas para determinação de suas propriedades com ênfase em elasticidade e resistência mecânica. Estes resultados foram utilizados em um simulador computacional à base de elementos finitos para verificar quantitativamente o desempenho mecânico destes materiais durante um ciclo de injeção de vapor típico.

Complementarmente e simultaneamente, otimizou-se a compacidade de pastas geopoliméricas a partir da granulometria dos materiais sólidos que a compõe. Esta otimização é de fundamental importância para melhorar o desempenho mecânico das pastas endurecidas utilizadas neste estudo.

Ao final estas formulações serão comparadas a pastas à base de cimento Portland com adição de látex, um polímero orgânico, que é a alternativa

atualmente adotada para a cimentação de poços que recebem injeção cíclica de vapor no nordeste do Brasil. As propriedades mecânicas de pastas à base desse aditivo, especialmente a resiliência e a ductilidade, são melhoradas pela carga polimérica presente na composição desse aditivo. Adicionalmente, este aditivo também promove controle de filtrado e previne a migração de gás [DEAN, 2002].

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho visa desenvolver e otimizar pastas geopoliméricas, avaliar o seu emprego na cimentação de poços de petróleo que recebem a injeção cíclica de vapor e comparar o desempenho mecânico destas com pastas tradicionais atualmente utilizadas, à base de cimento Portland e aditivadas com látex.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese é composta por 5 capítulos denotados por: Capítulo 1 – Introdução; Capítulo 2 – Revisão da Literatura; Capítulo 3 – Materiais e Métodos; Capítulo 4 – Resultados e Discussão e Capítulo 5 – Conclusões.

Neste primeiro capítulo, está apresentado o contexto e a motivação para este estudo, seguido da descrição do problema e dos objetivos pretendidos com esta investigação; No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre cimento Portland, geopolímeros, cimentação de poços de petróleo, propriedades mecânicas, ressonância magnética nuclear e injeção cíclica de vapor; No terceiro capítulo, está descrito o poço modelo com os respectivos parâmetros que nortearam a análise desta aplicação, as matérias-primas empregadas na preparação das pastas cimentantes convencionais e geopoliméricas. Adicionalmente também são descritos os métodos utilizados para caracterizar as matérias-primas e a metodologia para preparar e caracterizar as propriedades das pastas fluidas e endurecidas; No quarto capítulo, são apresentados os resultados que nortearam a formulação das pastas geopoliméricas; além de um estudo comparativo entre os resultados dos ensaios de pastas fluidas, ensaios mecânicos e da simulação do problema de injeção de vapor obtidos para as pastas convencionais e geopoliméricas propostas neste estudo; No capítulo final, estão apresentadas as conclusões da tese, englobando as considerações práticas necessárias para viabilizar a aplicação das pastas, como também as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – CIMENTO PORTLAND

2.1.1 – Definição e Composição Química

Segundo o *American Petroleum Institute* [API, 1991], cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) para regular o tempo do início de hidratação dos componentes (tempo inicial de pega).

O cimento Portland é produzido pela fusão parcial de uma mistura em pó de calcário (CaCO_3) com materiais tais como argila, xisto argiloso, escória de alto forno, areias silicatadas, minério de ferro, escórias de pirita, etc. Do ponto de vista químico, esses pós podem ser considerados como misturas de óxidos de cálcio (CaO), alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2), magnésio (MgO), ferro (Fe_2O_3), potássio (K_2O) e sódio (Na_2O).

Durante o aquecimento a temperaturas de aproximadamente 1450°C a 1650°C , estes óxidos se combinam em proporções convenientemente dosadas e homogeneizadas para formar silicatos de cálcio e aluminatos, os quais são comumente referenciados como clínquer. Posteriormente, o clínquer é resfriado e moído com a adição de pequenas quantidades de gesso (CaSO_4), para retardar o processo de pega prematura do cimento. O produto final pode reagir com a água para formar um composto hidratado com propriedades cimentantes [TAYLOR, 1998; HEWLETT, 2001].

Os principais componentes químicos do cimento Portland são:

Cal (CaO)	– de 60% a 67%
Sílica (SiO_2)	– de 17% a 25%
Alumina (Al_2O_3)	– de 3% a 8%
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	– de 0,5% a 6%

Desses quatro óxidos principais, designados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, derivam os compostos mais complexos constituintes do clínquer e que determinam as propriedades do cimento, conhecidos como: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), como ilustrado na Figura 1.

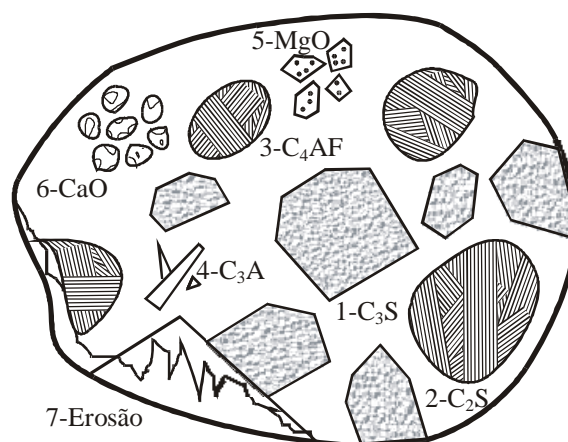


Figura 1 – Compostos cristalinos encontrados no cimento Portland não hidratado, adaptado de [HEWLETT, 2001].

2.1.2 – Classificação

A condições às quais os cimentos são expostos podem diferir radicalmente daquelas experimentadas na construção civil. O API Spec 10A [2000(a)] classificou os cimentos Portland em 8 classes, designadas de A a H, em função da composição química, que deve estar arranjada de acordo com a profundidade as quais podem ser aplicadas, pressões e temperaturas aos quais estão expostos. Algumas classes de cimento API correspondem parcialmente à padronização feita pelo ASTM – *American Society for Testing and Materials* [ASTM, 2002]. Esta por sua vez corresponde aproximadamente às classes de cimento definidas pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas [ABNT, 1993(e)]. A Tabela 1 resume as classes de cimento segundo as associações ASTM, ABNT (NBR) e API.

Segundo Nelson [1990], além da composição química, outros parâmetros especificados por estas normas são a finura do cimento e os resultados de testes padronizados como tempo de espessamento, propriedades reológicas, resistência à compressão e água livre. Estes testes padronizados são discutidos em mais detalhes nas seções 3.3.2 e 3.3.4.

A ABNT [1993(e)] define o cimento Portland para poços petrolíferos CPP classe G como o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland que apresenta características especiais para uso em poços de petróleo até profundidades de 2440 m, com a adição apenas de gesso durante a moagem (ou seja, o fabricante não pode utilizar aditivos especiais na fabricação do cimento G).

São definidos dois sub-tipos, MRS – média resistência ao sulfato e ARS – alta resistência ao sulfato. O tipo ARS possui menor teor de C_3A e um limite para o conteúdo de C_4AF em relação ao MRS.

Nelson [1990] menciona que com o avanço da tecnologia de retardadores e aceleradores de pega, tornou-se desnecessário utilizar as classes API de A a F. Por este motivo, as classes G e H são as mais utilizadas na cimentação de poços de petróleo.

Segundo a Petrobras (informação verbal²), a fabricação do cimento classe G está concentrada na região sudeste do Brasil, gerando problemas de logística para sua utilização na região nordeste. Por este motivo, a Petrobras desenvolveu um cimento Portland especial denominado Poty especial, o qual segue uma especificação semelhante mas não idêntica a do CPP classe G. Este cimento foi testado e considerado satisfatório pela Petrobras para aplicações em campo.

Tabela 1 – Classificação de cimentos de acordo com ASTM, ABNT e API.

DENOMINAÇÃO	SIGLA	NORMA ASTM	SIGLA	NORMA NBR	SIGLA	NORMA API
Portland comum	I	C 150	CP I	5732	A	SPEC 10A
Portland com moderada resistência à sulfato	II	C 150	CP I RS	5737	B MSR	SPEC 10A
Portland com alta resistência à sulfato	V	C 150	-	-	B HSR	SPEC 10A
Portland com alta resistência inicial	III	C 150	CP V-ARI	5733	C	SPEC 10A
Portland para temperatura moderadamente elevada (*)	-	-	-	-	D	SPEC 10A
Portland para temperatura elevada (*)	-	-	-	-	E	SPEC 10A
Portland para temperatura extremamente elevada (*)	-	-	-	-	F	SPEC 10A
Portland para poço de petróleo	-	-	CPP classe G	9831	G	SPEC 10A
Portland para poço de petróleo	-	-	-	-	H	SPEC 10A

Nota: (*) Não há um nome oficial para este tipo de cimento.

2.1.3 – Reações de Hidratação

Cimentos hidráulicos caracterizam-se pelo processo de pega e endurecimento ao reagir com a água. Este conjunto de reações é chamado de hidratação e forma produtos que, com o transcorrer do tempo, originam uma

² CAMPOS, Gilson; Petrobras / E&P-CORP, 2001

massa firme e resistente, a pasta de cimento endurecida. Os produtos de hidratação de cimento são muito pouco solúveis em água.

Quando se adiciona água ao cimento obtém-se uma pasta bombeável que tem a propriedade de conservar esta plasticidade por um certo tempo, após o qual há um aumento brusco da sua viscosidade. Esta perda de plasticidade é denominada pega do cimento e é acompanhada por um lento processo de endurecimento que vai originar as propriedades mecânicas das pastas, argamassas e concretos [TAYLOR, 1998].

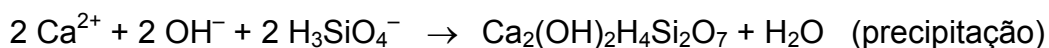
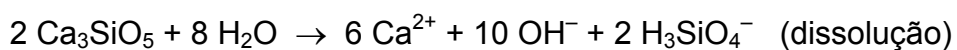
As reações de pega e endurecimento do cimento são bastante complexas, pelo fato do cimento ser uma mistura heterogênea de vários compostos que se hidratam independentemente. As etapas de hidratação dos principais compostos do cimento Portland são apresentadas na Figura 2 [NELSON, 1990].

O mecanismo de hidratação dos principais compostos e suas respectivas reações são apresentados a seguir [ANDRIOLO, 1984; NELSON, 1990; ALVES, 1978].

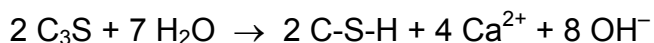
♦ Hidratação dos silicatos de cálcio

Os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) são as fases mais abundantes do cimento Portland, com o C_3S compondo entre 48% e 65% da massa do cimento classe G. O teor de C_2S , por sua vez, é inferior a 20%. O principal produto da reação dos silicatos é um gel quase-amorfo de silicato de cálcio hidratado, denominado “C-S-H”, sem proporção fixa entre os componentes. Este gel forma aproximadamente 70% do cimento completamente hidratado e é o principal responsável pela resistência mecânica do cimento. Outro produto de reação é o hidróxido de cálcio cristalino (CH ou portlandita), formando 15 a 20% do cimento hidratado.

Ao entrar em contato com a água, os silicatos dissolvem-se rapidamente e hidratam-se em uma película que envolve os grãos e inibe a reação. Por este motivo, os silicatos não interferem significativamente na reologia da pasta de cimento fluida. Este período inicial é denominada pré-indução. As reações correspondentes ao C_3S neste período são:



onde assume-se uma proporção C:S = 1:1 entre cálcio e sílica no C-S-H. Simplificadamente:



A próxima etapa é um período de indução, no qual há pouca formação de C-S-H mas continua havendo liberação de hidróxido de cálcio. Após um período da ordem de horas, observa-se o período de pega, quando é quebrada a película inibidora e reinicia-se a dissolução do C_3S com formação de C-S-H e é precipitado CH. Após o final da pega, a rede de produtos de hidratação continua a adensar e ganhar resistência indefinidamente.

♦ Hidratação dos aluminatos de cálcio

Os aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) são bem menos abundantes que os silicatos. No cimento classe G, há um máximo de 8% C_3A (ou 3% para cimento de alta resistência a sulfatos). Contudo, a hidratação do C_3A é muito mais rápida que a dos silicatos, logo os mesmos são muito importantes para a reologia, espessamento e desenvolvimento da resistência inicial das pastas.

Não se observa um período de indução para a hidratação dos aluminatos puros. Para evitar a pega prematura e consequentes dificuldades reológicas, o cimento contém em torno de 3% de gesso. O gesso dissolve rapidamente e reage com o aluminato de cálcio em solução, formando etringita. A etringita precipita sobre os grãos de C_3A , criando um período de indução artificial. Quando o gesso é consumido, a etringita torna-se instável e a restante do C_3A continua a reagir.

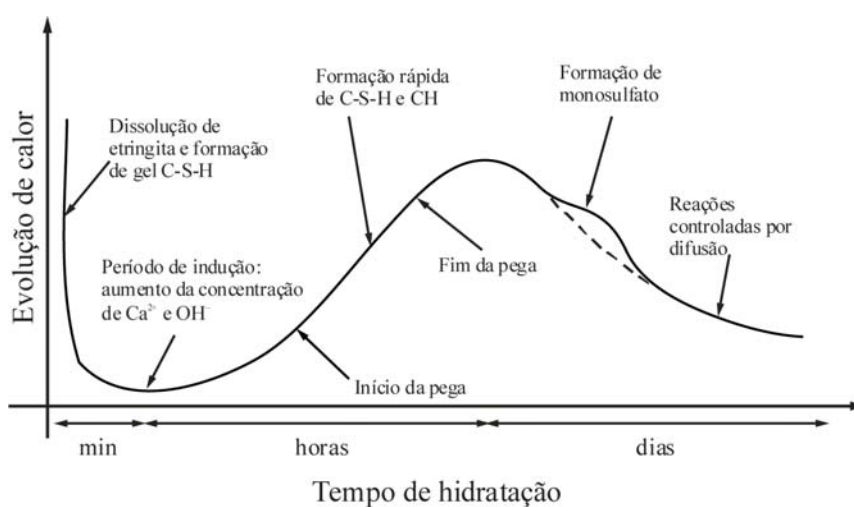


Figura 2 – Etapas da hidratação do cimento Portland, adaptado de [NELSON, 1990].

2.1.4 – Tempos de Pega e Cura

Como mencionado anteriormente, o processo de hidratação do cimento forma uma massa plástica que, após certo tempo, começa a perder plasticidade, chegando ao que se denomina início de pega, evidenciado pelas reações de hidratação já descritas. O início da pega corresponde a um aumento brusco da consistência, enquanto o fim da pega convencionalmente se situa quando a medida de consistência no teste padronizado de tempo de espessamento [ABNT, 1993(c)] atinge 100 Uc. Daí em diante, a massa de cimento continua a aumentar a coesão e a resistência, entrando na fase de endurecimento. A porção esquerda da Figura 3 ilustra o bombeio de uma pasta de cimento fluida (porção cinza) no interior do espaço anular definido entre a formação (porção preta) e o revestimento (porção branca). O lado direito, por outro lado, representa simplificada o processo de pega do cimento Portland [NELSON, 1990].

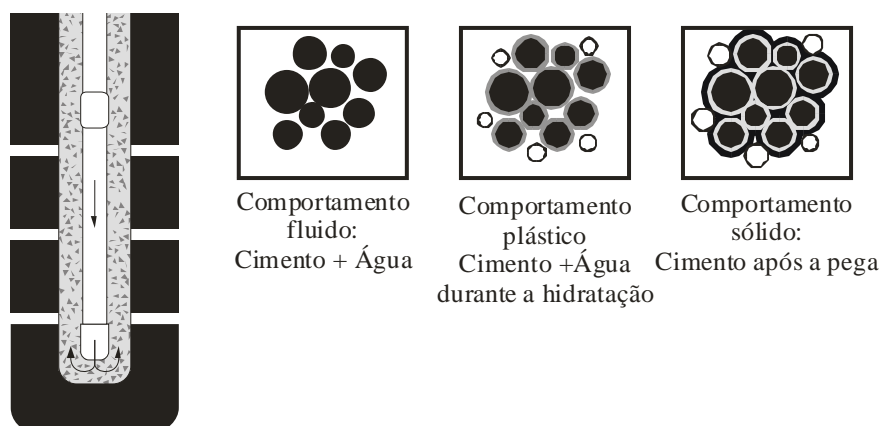


Figura 3 – Bombeio da pasta fluida e evolução do processo de pega do cimento Portland, adaptado de [NELSON, 1990].

O processo de pega e endurecimento, ilustrado na Figura 3, pode ser descrito da seguinte maneira: a reação com a água produz rapidamente uma capa superficial de produtos de hidratação envolvendo cada partícula. Os produtos da hidratação ocupam um espaço maior, todavia ainda com dimensões coloidais. Com o progresso da reação, as camadas dos produtos de hidratação se estendem e começam a se unir de tal maneira que se forma um gel nos espaços intergranulares, correspondendo a fase plástica da pasta. À medida que a reação progride, as partículas aumentam e vão se compactando progressivamente, até que o material possa ser considerado como uma massa de partículas em contato

mútuo. As partículas cristalinas estão disseminadas através do gel, e também se formam nos poros por recristalização. Com o tempo, todo o gel se cristaliza e o cimento endurece [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

Além dos efeitos da composição química, o grau de moagem, ou seja, a área superficial dos grãos, regula o tempo de pega e hidratação. Neste caso, os cimentos de granulometria refinada, como o CPP classe G e o cimento Poty Especial, apresentam início e fim de pega mais rápidos que os de granulometria mais grosseira [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

Sob o efeito de altas pressões hidrostáticas, como as encontradas na cimentação de poços profundos, observa-se a aceleração da pega, rápido desenvolvimento da resistência à compressão e resistência final elevada [NELSON, 1990]. Como discutido mais adiante, a temperatura também tem um efeito importante sobre a pega e endurecimento do cimento. Por este motivo, é essencial que os testes de espessamento sejam realizados utilizando uma programação (*schedule*) de aplicação de pressão e temperatura que reflita as condições de poço, como especificado nas normas API [2000(a)] e ABNT [1993(c)].

2.1.5 – Efeitos da Temperatura e Retrogressão de Resistência Mecânica

A temperatura é um dos principais fatores que afetam a hidratação do cimento, influenciando na velocidade da reação e na natureza, estabilidade e morfologia dos produtos de hidratação. Em geral, temperaturas elevadas aceleram a hidratação. A duração dos períodos de indução e pega é reduzida, e a velocidade de reação durante a pega é aumentada [NELSON, 1990].

Em condições normais, o cimento curado continua a hidratar-se e desenvolver resistência por um período superior a um ano. Portanto, a resistência compressiva final permanece razoavelmente constante, assumindo-se que não haja ataque de agentes externos ao cimento [NELSON, 1990].

Para temperaturas maiores que 110°C, o cimento atingirá o máximo de sua resistência compressiva nas primeiras semanas. A resistência então permanece razoavelmente constante e, após cerca de um mês, começa a decrescer. A retrogressão da resistência torna-se cada vez mais crescente em temperaturas maiores. A 180°C, a máxima resistência compressiva é atingida em menos de 24

horas. Esta resistência é bem menor que a resistência desenvolvida pelo mesmo cimento em temperaturas menores [VICENTE, 1995].

Há duas razões para a deterioração da pasta de cimento pura à altas temperaturas: a mudança na estrutura do cimento hidratado e a perda de água. Quando C-S-H é aquecido à temperaturas superiores a 110°C, converte-se em α -silicato dicálcio hidratado, que possui uma estrutura fraca e porosa. A maior permeabilidade resultante do aumento da porosidade torna o cimento vulnerável ao ataque de fluidos corrosivos. Estas mudanças ocorrem lentamente a 120°C, a 230°C ocorrem em algumas semanas, a 315°C, em alguns dias. A deterioração é ainda maior em pastas estendidas que não contêm sílica. As pastas de cimento dos poços que recebem a injeção cíclica de vapor também sofrem esse efeito. [NELSON, 1990].

A retrogressão da resistência compressiva do cimento Portland pode ser prevenida, estabilizando-se o mesmo com microsilica. A maioria dos cimentos Portland requer entre 30 e 40% de sílica para sua estabilização. A microsilica entra em reação a altas temperaturas e previne a formação do α -silicato dicálcio hidratado, gerando um mineral conhecido como xenolita (silicato de cálcio monohidratado). Este mineral é mais resistente que o α -silicato dicálcio hidratado e não só previne a retrogressão da resistência compressiva, como também o aumento da permeabilidade. Uma pequena quantidade de sílica (5 a 10%) é, no entanto, pior que a total ausência de sílica, porque aumenta a formação de α -silicato dicálcio hidratado [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

2.1.6 – Efeitos da Retração Volumétrica

Quando o cimento reage com a água, o volume dos produtos de hidratação é maior que a dos materiais iniciais. Esta variação de volume é denominada retração autógena. O consumo da água contida nos poros do cimento causa uma retração adicional por secagem. Parte da retração causa aumento na porosidade e o restante manifesta-se como uma variação no volume total, tipicamente de 1 a 4%. Em condições de poço, o confinamento impede esta variação, gerando tensões de tração em todas as direções. Na pasta fluida, isto alivia a pressão hidrostática do cimento. Na pasta endurecida, estas tensões podem causar desde microfissuração até a perda de aderência com a formação e/ou revestimento.

Estes efeitos podem ser combatidos usando pastas elásticas ou de alta resistência à tração [REDDY, 2007].

2.2 – GEOPOLÍMEROS

2.2.1 – Definição

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. A carga negativa do alumínio no estado de coordenação IV deve ser balanceada por íons positivos, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ . Os geopolímeros são considerados análogos das zeólitas, entretanto sua estrutura é amorfa ou semicristalina [DAVIDOVITS, 1991].

Geopolímeros resultam da condensação polimérica de aluminossilicatos e silicatos alcalinos originando estruturas poliméricas tridimensionais. Este mecanismo, como mostrado em detalhes na seção 2.2.5, é distinto da reação de hidratação observada para o cimento Portland [DAVIDOVITS, 1994(b)].

2.2.2 – Contexto

A descoberta dos geopolímeros veio da necessidade de se obter polímeros não inflamáveis. Com este objetivo em mente, um grupo francês de pesquisadores em 1972, coordenado por Joseph Davidovits, iniciou suas pesquisas em busca de polímeros não baseados em carbono. A idéia foi trabalhar com elementos geológicos constituídos por silício, utilizando baixa temperatura. Davidovits observou que era possível obter não só uma resina, mas também um material cimentante. Posteriormente, suas pesquisas com geopolímeros foram orientadas em duas linhas: cimentos e materiais para imobilização de resíduos tóxicos [DAVIDOVITS, 1994(c); 1996; 2002; 2005].

O termo geopolímero foi cunhado por Davidovits em 1979, para designar uma classe de materiais obtidos por ativação alcalina de precursores à base de silicatos e aluminatos [DAVIDOVITS, 2002]. Embora haja registros do estudo da escória de alto-forno ativada por álcalis desde a década de 40, estes materiais ganharam popularidade através do trabalho de Davidovits [PACHECO-TORGAL, 2008].

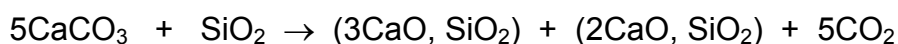
Desde então, geopolímeros foram aplicados nas mais diversas áreas, cobertas por dezenas de patentes, incluindo produtos resistentes ao fogo, materiais refratários, cerâmicas, plásticos, indústrias automobilística, naval e aeronáutica, arqueologia e arte, isolamento térmico, fundição não ferrosa e metalúrgica, construção civil, entre muitas outras. Foram produzidos cimentos geopoliméricos de alta resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência à degradação química, utilizados em peças pré-moldadas e protendidas. Produtos mistos de geopolímeros e cimento Portland também foram desenvolvidos, bem como produtos reforçados com fibras, empregados em reparo e reforço de estruturas [DAVIDOVITS, 1999; 2002; BALAGURU, 2005].

Nas últimas décadas, o interesse pelo material atraiu a intenção de grupos de pesquisa em todo o mundo, incluindo por exemplo importantes contribuições oriundas da Universidade do Minho em Portugal [PINTO, 2004], do Instituto Eduardo Torroja na Espanha [FERNÁNDEZ-JIMENEZ, 2005], da Universidade de Vitória em Wellington na Nova Zelândia [FLETCHER, 2005] e da Universidade de Melbourne na Austrália [DUXSON, 2005]. No Brasil, há vários grupos ativos de pesquisa, incluindo aqueles do Instituto Militar de Engenharia [THAUMATURGO, 2004], da Universidade Estadual Norte Fluminense [DIAS, 2007], da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [VARGAS, 2006] e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte [MARINHO, 2004].

Dentre as características que dão destaque ao geopolímero se incluem: alta resistência inicial, baixa retração, resistência a ácidos e sulfatos e resistência a ciclos gelo-degelo [DAVIDOVITS, 1994(b)]. Contudo, a resistência à tração e a fragilidade do material são fatores limitantes. Silva [2000], Thaumaturgo e Silva [1999] avaliaram a adição de fibras minerais a uma matriz geopolimérica para melhorar a tenacidade à fratura deste material. A adição promoveu ganhos da ordem de 26% para um volume de adição de 2% de fibra mineral. Isto sugere que a fragilidade destes materiais geopoliméricos pode ser mitigada através de reforço mecânico. Além dessas características, deve-se ressaltar os benefícios ambientais.

O processamento térmico de silico-aluminatos alcalinos e aluminosilicatos, disponíveis em qualquer continente, fornece as matérias-primas necessárias para a geopolimerização. Esta reação não requer fornos com temperaturas extremas,

grandes gastos com combustíveis, nem grande capital para investimentos em plantas e equipamentos. A diminuição do consumo de cimento Portland, através de sua substituição por geopolímeros, proporciona benefícios ambientais, como a redução de emissões atmosféricas de CO₂, o qual é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. A produção de 1 tonelada de cimento Portland gera 0,55 toneladas de CO₂ e necessita da combustão de carbono combustível gerando 0,40 toneladas de CO₂, como ilustrado na reação abaixo [DAVIDOVITS, 1993, 1994(a)].



2.2.3 – Aplicações para a Indústria de Petróleo

Apesar de todo o estudo sistemático sobre geopolímeros, realizado desde década de 1970, o desenvolvimento de formulações geopoliméricas específicas para aplicação em poços de petróleo é muito mais recente. Neste aspecto, o trabalho em parceria PETROBRAS/UFRN produziu resultados pioneiros a partir de 1999, com a aprovação do projeto FINEP/CTPETRO intitulado “Materiais Alternativos para Cimentação e Correção de Poços Submetidos à Injeção Cíclica de Vapor”. Com este projeto foi possível montar uma infra-estrutura local, denominada Laboratório de Cimentos (LABCIM), além de produzir e caracterizar uma série de formulações preliminares à base de geopolímeros.

Os resultados obtidos nos últimos anos têm sido positivos: MARINHO [2004] publicou formulações preliminares que atendem parcialmente os requerimentos da indústria. Em seguida, NÓBREGA [2006] desenvolveu geopolímeros de pega rápida para aplicações fora da indústria de poços. Finalmente, Pinto [2007] apresenta composições que já podem ser caracterizadas utilizando-se a norma API Spec 10B [2000(b)], incluindo por exemplo o uso de retardadores inorgânicos para combater a pega demasiado rápida desta classe de materiais. Em parceria com a Petrobras, foram depositadas duas patentes brasileiras, BRPI0600543 [ARAÚJO, 2007(a)] e BRPI0600622 [ARAÚJO, 2007(b)], cobrindo a utilização de geopolímeros à base de metacaulim e microssílica em poços de petróleo.

O IME iniciou em torno do ano 2000 estudos para a aplicação de geopolímeros em poços de petróleo, em parceria com a Petrobras. Parte dos

resultados foram publicados por Thaumaturgo [2002(a); 2002(b); 2004], enquanto os principais resultados foram publicados apenas em meios de acesso restrito³.

Em paralelo com a academia, a indústria de petróleo também desenvolveu pesquisas neste sentido. No Congresso Mundial de Geopolímeros em Saint Quentin na França (2005), representantes da indústria compareceram e demonstraram significativo interesse. Em 2008, a empresa prestadora de serviços Schlumberger teve publicados seus requerimentos de patentes norte-americanas 20080028994 [BARLET-GOUEDART, 2008(a)] e 20080028995 [BARLET-GOUEDART, 2008(b)], contemplando formulações geopoliméricas para aplicação na indústria de petróleo. Estas patentes, originalmente depositadas em 2006, já incluem amplas considerações sobre aditivação, principalmente aceleração e retardamento da pega, além das formulações básicas e faixas de composição aplicáveis. A aplicação 20090014177 [HILLEARY, 2009], referente a um método de recimentação de revestimentos, já contempla o uso de geopolímeros em substituição ao cimento.

Apesar disto, o primeiro trabalho divulgado na literatura especializada em petróleo é da empresa de serviços canadense Sanjel, a qual reporta a utilização de pastas mistas de cimento Portland com até 60% de geopolímero para cimentar mais de trinta poços de óleo e gás em Alberta, Canadá, citando como vantagens a economia de custos, boas propriedades mecânicas e redução de emissões de CO₂ [MAHMOUDKHANI, 2008].

2.2.4 – Designação Química e Estruturas

A nomenclatura para esses polímeros minerais baseada no termo polisialato foi estabelecida pela IUPAC em 1976, durante o *International Symposium on Macromolecules* [DAVIDOVITS, 1982]. O termo sialato foi sugerido para abreviar silico-oxo-aluminato. A fórmula empírica dos polisialatos é dada por:



sendo M um cátion e n o grau de polimerização. Quando z é igual a 1, a denominação é polisialato (PS), para z igual a 2, poli(sialato-siloxo) (PSS), e para z igual a 3, poli(sialato-disiloxo) (PSDS), como representado na Figura 4. A esta

³ Conforme informações obtidas no Currículo Lattes dos pesquisadores envolvidos.

denominação, adiciona-se o cátion como prefixo. Por exemplo, K-PSS representa um poli(sialato-siloxo) de potássio.

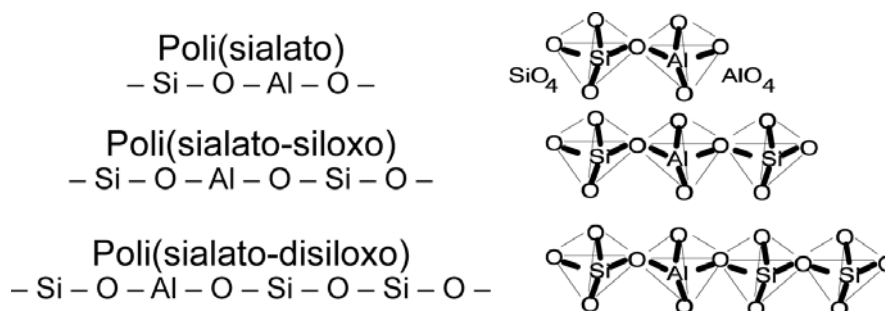


Figura 4 – Esquema das estruturas moleculares de polissialatos, adaptado de [DAVIDOVITS, 1991].

Também é possível encontrar na literatura o termo aglomerante de ativação alcalina (*alkali-activated binder*) para designar a mesma classe de materiais [PACHECO-TORGAL, 2008].

Compostos geopoliméricos desenvolvidos para aplicações industriais podem ser amorfos, semicristalinos ou cristalinos. O endurecimento do polissialato e poli(sialato-siloxo) à temperatura ambiente induz à formação de estruturas amorfas, enquanto a estrutura cristalina é formada em condições de pega hidrotérmicas. Usando caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) como precursor geopolimérico e condições experimentais hidrotérmicas ($150^\circ\text{C}/5\text{--}10\text{MPa}$) em meio alcalino, a formação de uma estrutura tipo sodalita, idêntica à zeólita A, é favorecida, como mostrado na Figura 5 [DAVIDOVITS, 1991].

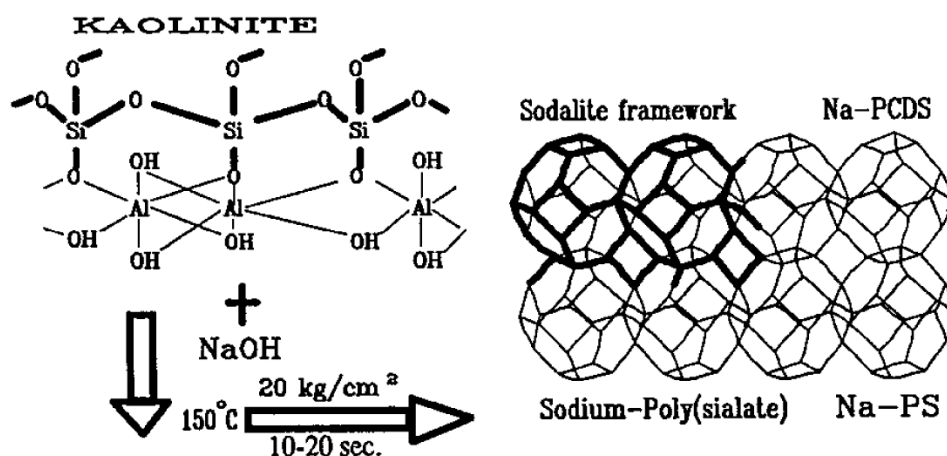


Figura 5 – Estrutura do polissialato do tipo sodalita [DAVIDOVITS, 1991].

2.2.5 – Síntese e Mecanismos de Reação

Vários poli(hidroxi-aluminossilicatos) podem ser usados como material de partida para preparar o (Si_2O_5 , Al_2O_2), incluindo minerais com espaçamentos basais de cerca 7 Å e tendo no mínimo um cátion alumínio localizado em camadas octaédricas. Materiais residuais como cinzas volantes, escória de alto forno, caulim calcinado, metacaulinita e determinados resíduos de minerais contêm quantidades suficientes de alumina e sílica reativas que podem ser usados como materiais de partida para reações de geopolimerização. Deve-se considerar, entretanto, que dependendo do tipo e da natureza do material de partida utilizado, as propriedades físicas e químicas do geopolímero formado serão diretamente afetadas [VAN JAARSVELD, 2002].

O próximo material de partida a ser considerado é o ativador alcalino. Este pode ser um álcali (MOH), um silicato ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$), ou um sal de ácido fraco (M_2CO_3), entre outros [PACHECO-TORGAL, 2008]. As propriedades dos geopolímeros são fortemente dependentes da razão $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Portanto, caso seja necessário aumentar esta razão, utiliza-se uma fonte adicional de sílica, como silicato ou sílica amorfa (microsílica ou sílica coloidal) [MARINHO, 2004].

O mecanismo de formação de geopolímeros, Figura 6, inclui uma etapa de dissolução inicial, onde a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do precursor, mas também dissolve uma pequena quantidade de espécies aluminato e silicato. Estas espécies dissolvidas reagem com os íons silicato presentes na solução e se polimerizam por reações de condensação com expulsão de água da estrutura, formando um gel que é transformado na estrutura final. Esta transformação pode ocorrer ou por dissolução e recondensação, ou por um mecanismo no estado sólido, como proposto por Scrivener para cimentos de escória ativados por álcalis [VAN JAARSVELD, 1999].

A fase gel é altamente reativa e produzida, principalmente, pela copolimerização de espécies de alumina e sílica individuais, dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Desta forma, pode-se supor que a concentração de álcali, bem como o tamanho de partícula e a estrutura dos materiais precursores terão uma maior influência na velocidade da formação de gel via espécies dissolvidas [VAN JAARSVELD, 1998]. No entanto, o mecanismo químico responsável pela dissolução e formação do gel não é completamente

entendido. Em muitos casos, a dissolução dos materiais de partida não é completa, mesmo quando a estrutura final endurecida é formada [VAN JAARSVELD, 1999].

Durante a síntese, os cátions de metais alcalinos participam na ordenação das moléculas de água, na solubilização das espécies e no processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura geopolimérica. O tamanho desses cátions afeta a morfologia da estrutura, sendo o potássio o responsável por um maior grau de condensação da rede, quando comparado ao sódio, sob as mesmas condições. A escolha do tipo de álcali a ser utilizado durante a síntese dependerá de muitos fatores, sendo o mais importante o tipo de material de partida a ser utilizado, bem como o objetivo final em termos de aplicação [VAN JAARSVELD, 1998].

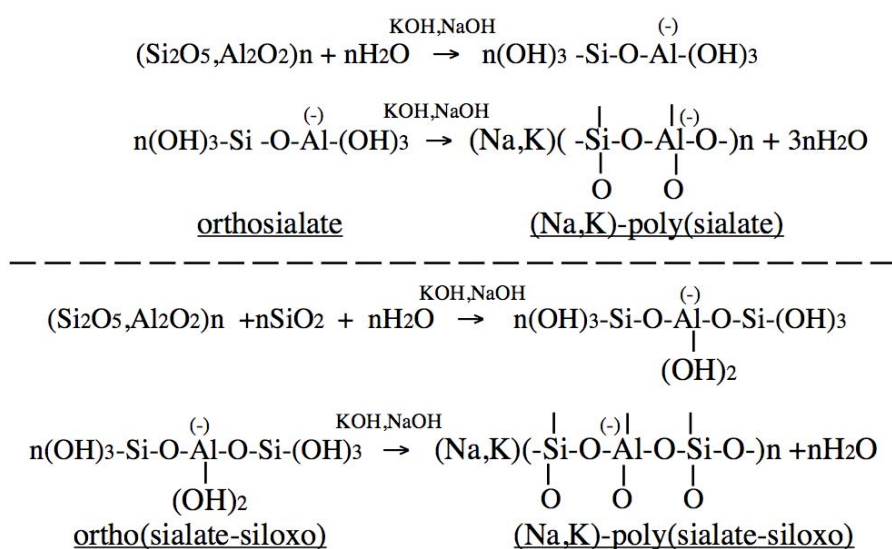


Figura 6 – Esquema do mecanismo de geopolimerização [DAVIDOVITS, 1991].

2.3 – CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

2.3.1 – Operações de Cimentação

Após a descida de uma coluna de revestimento, geralmente o espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço é preenchido com cimento, de modo a fixar a tubulação e evitar que haja migração de fluidos entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço, por detrás do revestimento [NELSON, 1990].

A cimentação do espaço anular é realizada, basicamente, mediante o bombeio de pasta de cimento e água, que é deslocada através da própria tubulação de revestimento. Após o endurecimento da pasta, o cimento deve ficar fortemente aderido à superfície externa do revestimento e à parede do poço, nos intervalos previamente definidos [NELSON, 1990].

As principais funções da bainha de cimento são [NELSON, 1990]:

- Isolar zonas produtoras de óleo e/ou gás das formações adjacentes e do revestimento do poço;
- Fornecer estabilidade mecânica ao poço;
- Suportar o peso do revestimento e dos equipamentos de superfície;
- Reforçar o revestimento, protegendo-o contra corrosão e evitando o colapso do poço;

As cimentações são normalmente classificadas em cimentação primária, ou simplesmente cimentação, e cimentação secundária (subdividida em cimentação sob pressão ou *squeeze*, recimentação e tampão de cimento). A Figura 7 esquematiza um perfil de cimentação primária típica [NELSON, 1990].

♦ Cimentação Primária

É a cimentação principal, realizada logo após a descida de cada coluna de revestimento no poço. Para o projeto e realização desse tipo de operação, deve-se levar em conta alguns parâmetros de poço, como: BHCT, BHST, gradiente geotérmico, gradiente de fratura, pressão de poros, tipo e propriedades do fluido de perfuração, vazão e pressão de bombeio, entre outros. A qualidade da cimentação primária geralmente é avaliada através de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento, após a pega do cimento [NELSON, 1990].

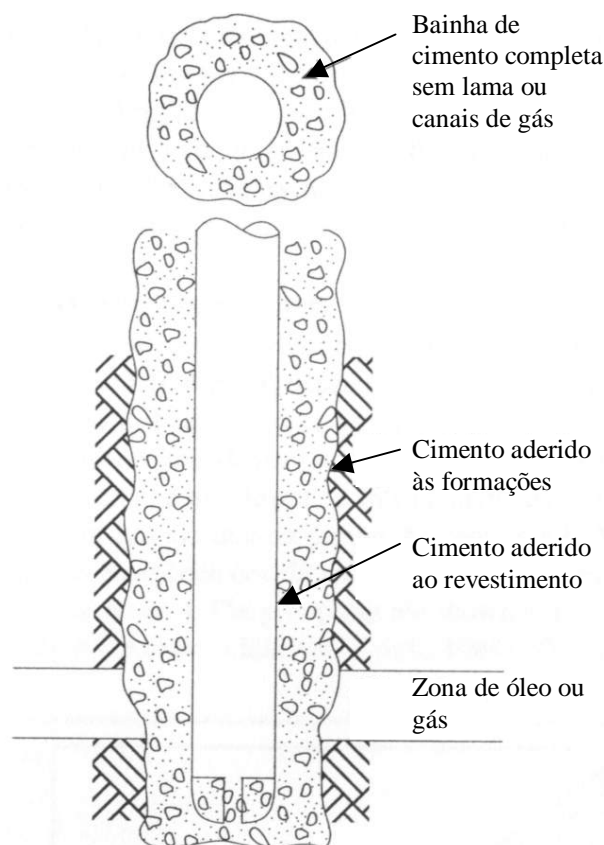


Figura 7 – Perfil e objetivos de uma operação de cimentação primária típica, adaptado de [NELSON, 1990].

♦ Cimentação Secundária

São assim denominadas as demais operações de cimentação realizadas no poço, excetuando-se a cimentação primária. Destinam-se a corrigir a cimentação primária, quando necessário. A cimentação secundária pode ser subclassificada de acordo com os itens (a), (b) e (c) descritos a seguir [NELSON, 1990].

(a) *Squeeze* ou compressão de cimento

A compressão de cimento ou *squeeze* visa corrigir defeitos localizados na cimentação primária ou sanar vazamentos na coluna de revestimento. Para isso, injeta-se pequeno volume de cimento sob pressão. Nas operações de completação e *workover*, as compressões de cimento são amplamente utilizadas para a vedação dos canhoneios abertos em frente a zonas que se deseja isolar. A Figura 8 ilustra perfis de uma operação de compressão de cimento e a Figura 9, os diferentes tipos de operações de *squeeze* [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

(b) Tampão de cimento

Durante a perfuração, os tampões de cimento são eventualmente utilizados para combater perdas de circulação. Ao longo da produção, o cimento é, ainda, bastante utilizado para a execução de tampões (*plugs* de cimento), visando o isolamento de zonas, o abandono do poço, servir de base para desvio do poço ou mesmo para apoiar uma coluna de teste [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

(c) Recimentação

Se, por alguma razão, o topo do cimento não alcançar a altura prevista no espaço anular ou ocorrer alguma canalização severa, pode-se efetuar uma recimentação fazendo-se circular pasta de cimento por trás do revestimento, através de canhoneiros, visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir quantidades excessivas de água ou gás [NELSON, 1990; VICENTE, 1995].

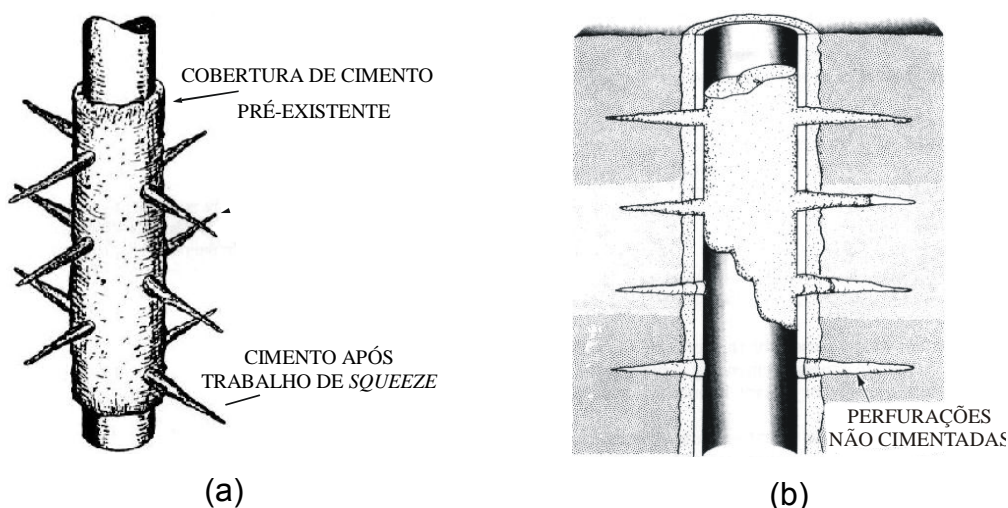
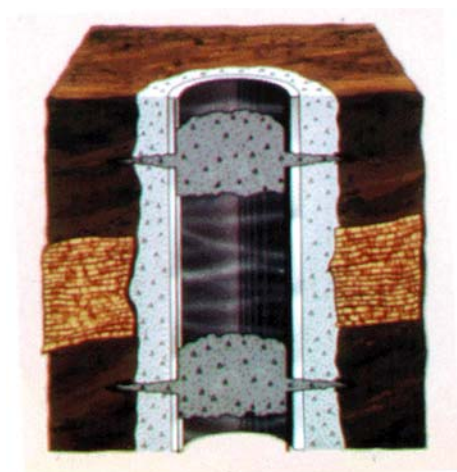
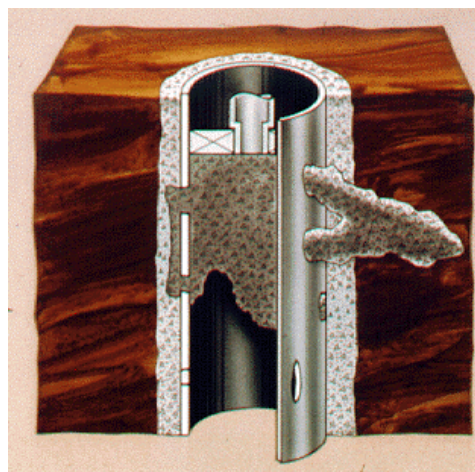


Figura 8 – Perfil de uma operação de compressão de cimento típica, adaptado de [HALLIBURTON, 2002].



(b) *Squeeze* em bloco para isolar uma zona de interesse.



(c) *Squeeze* para reparar furos no revestimento.

Figura 9 – Exemplos de operações de compressão de cimento, [HALLIBURTON, 2002].

2.3.2 – Propriedades de Pastas de Cimento

Pasta de cimento é a mistura de cimento Portland destinado para a cimentação de poços de petróleo, água (doce ou salmoura) e aditivos. A preparação e caracterização desse material é feita segundo padrões estabelecidos pelas normas NBR 5741 [ABNT, 1993(a)], NBR 9826 [ABNT, 1993(b)], NBR 9827 [ABNT, 1993(c)], NBR 9828 [ABNT, 1993(d)], NBR 9829 [ABNT, 1993(e)] e NBR 9830 [ABNT, 1993(f)], as quais são baseadas na especificação API Spec 10B [2000(b)]. Esta define os equipamentos e as condições nos quais o preparo e os testes de pasta devem ser realizados.

2.3.2.1 – Propriedades reológicas

Reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar quando está submetida a esforços originados por forças externas. A relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento define o comportamento reológico dos líquidos.

Tensão de cisalhamento (τ) é a tensão, expressa em Pa ou lbf/100ft², requerida para mover um fluido a uma dada taxa de cisalhamento [EIRICH, 1967].

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), expressa em s⁻¹, é o gradiente da velocidade do fluido durante o seu escoamento [EIRICH, 1967].

Viscosidade (μ), expressa em Pa.s ou *centipoise* (cP), é a resistência interna oferecida por um fluido ao escoamento. Define-se a viscosidade como a tensão de cisalhamento de um fluido dividida pela taxa de cisalhamento correspondente, como ilustrado pela Equação (1) [EIRICH, 1967].

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

A partir do comportamento da viscosidade, pode-se classificar os fluidos em newtonianos e não-newtonianos [EIRICH, 1967].

Fluido newtoniano é aquele em que a viscosidade é constante a determinadas pressão e temperatura, independente da taxa de cisalhamento. Pode-se citar como exemplos todos os gases, água, petróleo, glicerina, benzeno, óleos minerais, etc. [EIRICH, 1967].

Fluido não-newtoniano é o fluido para o qual não existe uma constante de proporcionalidade fixa entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento [EIRICH, 1967].

Com exceção da curva (A), todas as demais curvas da Figura 10 se referem a tipos ou modelos de fluidos não-newtonianos [EIRICH, 1967].

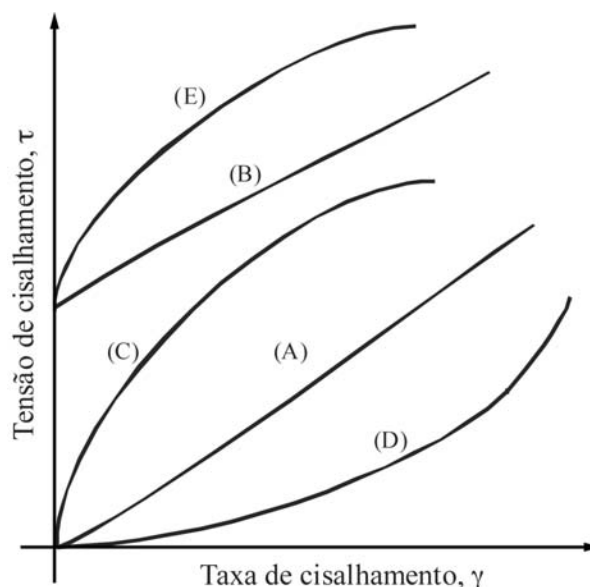


Figura 10 – Tipos de fluido. (A) Newtoniano, (B) Binghamiano, (C) Pseudoplástico, (D) Dilatante, (E) Pseudoplástico com limite de escoamento, adaptado de [MACHADO, 1997].

Dentre os modelos acima, o modelo mais empregado para pastas de cimento é o modelo de Bingham (curva B da Figura 10), também denominado de plástico ideal. Nesse modelo são definidos dois parâmetros: viscosidade plástica e limite de escoamento, de acordo com a Equação (2) [MACHADO, 1997].

$$\tau = VP \times \gamma + LE \quad (2)$$

A viscosidade plástica (VP) representa a contribuição para a viscosidade de um fluido sob condições de fluxo dinâmicas. Geralmente, a viscosidade plástica está relacionada ao tamanho, forma e número de partículas do fluido em movimento e é dada em Pa×s ou *centipoise* [MACHADO, 1997].

O limite de escoamento (LE), dado em Pa ou lbf/100ft², é um parâmetro independente do tempo e representa a força requerida para iniciar o fluxo [MACHADO, 1997].

O fluidos não newtonianos podem ainda exibir dependência de suas propriedades com o tempo. Dentre eles, destacam-se os fluidos tixotrópicos, como as pastas de cimento.

Tixotropia ou gelificação, portanto, é o termo utilizado para descrever um sistema que se comporta como fluido sob cisalhamento e como gel-sustentado quando estático. Esse fenômeno se caracteriza fisicamente pela formação de estado gel sob condições estáticas (repouso) do fluido e recuperação da fluidez quando sob condições dinâmicas [MACHADO, 1997].

A tixotropia em pastas de cimento deve-se ao mineral etringita, cujos cristais aciculares se depositam nas superfícies dos grãos de cimento, promovendo associação entre as partículas deste. A ruptura dessa rede cristalina, através de agitação, torna a pasta fluida. A Figura 11 ilustra o comportamento tixotrópico de um fluido [MACHADO, 1997].

A tixotropia de uma pasta é medida através da força gel. Nos ensaios de pasta de cimento, a força gel é medida determinando-se as forças géis inicial (G_i) (indicativo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento depois de uma parada de 10s) e final (G_f) (indica a dificuldade que um fluido apresenta em reiniciar o movimento depois de uma parada de 10 minutos) [NELSON, 1990].

O estudo das propriedades reológicas das pastas de cimento é utilizado para determinação do modelo reológico (geralmente o modelo de Bingham), do regime

de escoamento e da previsão das pressões geradas durante as operações de cimentação, visando otimizar a eficiência com que a pasta de cimento desloca o fluido do espaço anular [NELSON, 1990].

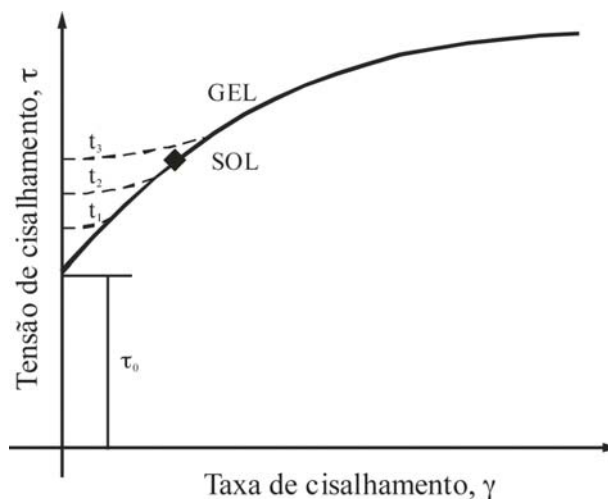


Figura 11 – Comportamento reológico de um fluido tixotrópico, adaptado de [MACHADO, 1997].

De uma maneira simplista, a viscosidade da pasta de cimento deve ser baixa para facilitar sua penetração em anulares ou canais, oferecer boas condições de bombeabilidade e adesão entre cimento-formação e cimento-revestimento. A viscosidade é função do fator água-cimento (FAC), da granulometria e das áreas superficiais de cimento e adições, podendo ainda ser controlada por aditivos [NELSON, 1990].

A norma NBR 9831 [ABNT, 1993(g)], estabelece valores máximos permitidos para viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), gel inicial (Gi) e gel final (Gf) de pastas puras de cimento classe G para poços de petróleo. Esses padrões são utilizados sistematicamente como referência durante os ensaios de especificação de pastas de cimento puras, para avaliar variações no processo de fabricação de cada batelada de cimento.

2.3.2.2 – Resistência à compressão

Resistência é uma propriedade que se refere à capacidade de um material manter sua integridade física quando submetido a um carregamento mecânico. Materiais diferentes possuem mecanismos distintos de ruptura, sendo necessário definir as condições sob as quais se deseja avaliar a resistência de um dado material [HEWLETT, 2001].

No caso de pastas de cimento para poços de petróleo, deseja-se avaliar a resistência da pasta submetida ao carregamento gerado pela pressão hidrostática, pelo revestimento e pela formação do poço. Tradicionalmente, considera-se que as cargas acima geram tensões de compressão na pasta de cimento, a qual deve resistir sem apresentar zonas de fissuração ou perder a aderência entre as interfaces cimento-revestimento e cimento-formação [HEWLETT, 2001].

Os valores mínimos admissíveis de resistência à compressão para pastas de cimento destinadas à cimentação de poços petrolíferos são 2,1MPa (300psi) por 8h de cura a 38°C (100°F) e 10,3MPa (1500psi) por 8h de cura a 60°C (140°F). Estes limites são estabelecidos pela norma NBR 9831 [ABNT, 1993(g)], com base na especificação API Spec 10A [2000(a)].

2.3.3 – Aditivos Empregados em Pastas de Cimento

Na cimentação de poços, pastas de cimento Portland são rotineiramente projetadas para condições de temperaturas que vão desde abaixo de 0°C até 350°C, em recuperação térmica e poços geotérmicos. Esses cimentos também encontram uma faixa de pressão desde próximo da temperatura atmosférica, em poços rasos, até mais que 200 MPa, em poços profundos. Adicionalmente, esses materiais podem ser projetados para lidar com formações fracas ou porosas, fluidos corrosivos e fluidos da formação superpressurizados. O atendimento a estas condições só é possível através da utilização de aditivos de cimento. Estes modificam o comportamento do sistema cimentante puro inicial (constituído de água e cimento), permitindo a colocação ideal da pasta no anular entre o revestimento e a formação, o rápido desenvolvimento de resistência à compressão e o adequado isolamento de zona durante a vida útil do poço [NELSON, 1990].

A seguir são apresentadas as sete principais categorias de aditivos.

- *Aceleradores*: reduzem o tempo de pega de uma pasta de cimento e aumentam a velocidade do desenvolvimento de resistência compressiva.
Exemplo: CaCl_2 .
- *Retardadores*: retardam o tempo de pega de uma pasta de cimento.
Exemplo: Lignossulfonatos.

- *Estendedores*: materiais que reduzem a densidade de um sistema de cimento, e/ou reduzem a quantidade de cimento por unidade de volume do produto endurecido. Exemplo: Bentonita.
- *Adensantes*: materiais que aumentam a densidade de um sistema de cimento. Exemplo: Barita.
- *Dispersantes*: produtos químicos que reduzem a viscosidade de uma pasta de cimento. Exemplo: sulfonatos.
- *Controladores de filtrado*: materiais que controlam a perda da fase aquosa de um sistema cimentante para a formação. Exemplos: Derivados de celulose, látex.
- *Aditivos especiais*: aditivos diversos, como: agentes antiespumantes, agentes que controlam a perda de circulação, a migração de gás, etc.

Além do efeito principal, um aditivo pode apresentar um ou mais efeitos secundários quando empregado em um sistema de cimento. A combinação de dois ou mais aditivos pode gerar, ainda, um efeito sinérgico que, em alguns casos, pode ser deletério à pasta desejada.

A maioria dos aditivos é fortemente influenciada pelas propriedades físicas e químicas do cimento, as quais são altamente variáveis mesmo dentro de uma dada classificação API. Conseqüentemente, um largo espectro de resultados pode ser obtido com o mesmo projeto de pasta. Os parâmetros de cimento importantes incluem:

- Distribuição do tamanho de partícula;
- Distribuição das fases silicato e aluminato;
- Reatividade das fases que estão sendo hidratadas;
- Proporção gesso/hemihidrato e conteúdo de sulfato total;
- Conteúdo de álcali livre;
- Natureza química, quantidade e área superficial específica dos produtos de hidratação iniciais.

Outros parâmetros importantes incluem temperatura, pressão, concentração do aditivo, energia de mistura, ordem de mistura, fator água-cimento (FAC), fator água doce (FAD) e fator água de mistura (FAM) [NELSON, 1990; API, 1991].

2.4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

A mecânica dos sólidos é a disciplina que relaciona as ações aplicadas e os deslocamentos sofridos por corpos sólidos, através de leis constitutivas e propriedades mecânicas, as quais descrevem o comportamento dos materiais que compõem o sólido [LEMAITRE, 1994].

O comportamento de um sólido é estudado através de sua divisão em elementos representativos de volume (ERV), os quais são extensos o suficiente para que se possa ignorar a microestrutura do material, mas pequenos o suficiente para que variáveis como deslocamento e tensão sejam aproximadamente uniformes no elemento [LEMAITRE, 1994].

2.4.1 – Tensões

Tomando-se um elemento de forma cúbica, alinhado com os eixos coordenados (x , y e z), e dividindo-se o mesmo com um plano inclinado arbitrário, observa-se uma força distribuída \mathbf{T} atuando sobre este plano (Figura 12). Esta força pode ser subdividida em duas componentes, uma força normal ao plano (T_n) e a força tangente (T_t). Dividindo-se estas forças pela área do plano, tem-se a *tensão normal* ($\sigma_n = T_n/A$) e a *tensão cisalhante* ($\sigma_t = \tau = T_t/A$) no plano [ROCHA, 2007].

É possível obter o valor destas tensões, e portanto da força \mathbf{T} , para qualquer plano. Para isto, é preciso conhecer as tensões normal e cisalhante nas três faces do cubo. A tensão normal na face perpendicular ao eixo x é denotada σ_x , e analogamente definem-se σ_y e σ_z . As tensões cisalhantes são decompostas em componentes paralelas aos eixos. A tensão cisalhante na face perpendicular ao eixo x tem uma componente τ_{xy} na direção y e uma componente τ_{xz} na direção z (Figura 12). Analogamente define-se τ_{yz} como a tensão cisalhante na direção z , medida na face perpendicular ao eixo y . Este conjunto de seis valores (σ_x , σ_y , σ_z , τ_{xy} , τ_{xz} e τ_{yz}), quando expresso em forma matricial, é denominado *tensor das tensões* no elemento de volume [LEMAITRE, 1994].

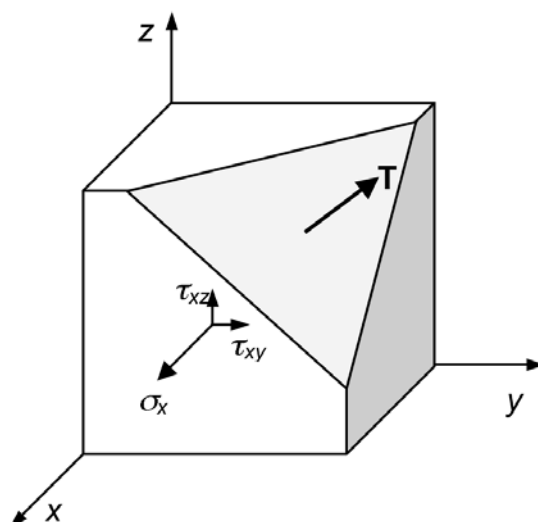


Figura 12 – Elemento representativo de volume, tensões na face perpendicular a x e força T em um plano arbitrário.

O estado de tensões no elemento, incluindo todas as possíveis tensões em todos os planos imaginários que podem cortar o elemento, é completamente definido pelo tensor das tensões. Pode-se visualizar todas estas tensões simultaneamente através de um gráfico de $(\sigma_n \times \tau)$, onde cada ponto da área hachurada representa um plano arbitrário, onde é observada uma força T_a de componentes $T_{an} = \sigma_a A$ e $T_{at} = \tau_a A$. A figura resultante é denominada Círculo de Mohr (Figura 13) [ROCHA, 2007].

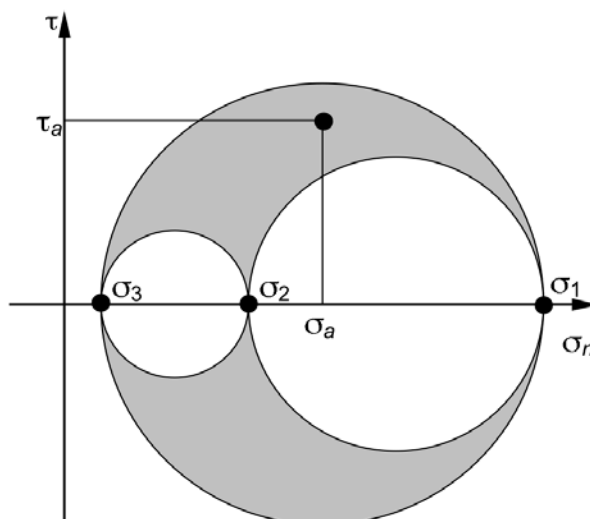


Figura 13 – Círculo de Mohr, tensões em um plano arbitrário $(\sigma_a \times \tau_a)$ e tensões principais $(\sigma_1, \sigma_2$ e $\sigma_3)$.

Na Figura 13, são visíveis três pontos (ou seja, planos) especiais, nos quais a tensão cisalhante é nula. Nestes pontos, há apenas as tensões normais σ_1, σ_2 e

σ_3 , as quais são denominadas *tensões principais*. Os *planos principais*, onde são observadas estas tensões, são perpendiculares entre si [LEMAITRE, 1994].

A *tensão* tem unidades de força sobre área. No sistema internacional, a tensão é expressa em newton por metro quadrado, ou pascal (Pa). Na indústria de petróleo, é comum o uso da libra por polegada quadrada (lbf/in² ou psi). Convenciona-se o sinal positivo para compressão neste trabalho, como usual em mecânica das rochas e cimento [MEHTA, 1994; ROCHA, 2007].

2.4.2 – Deformações

Na ausência de tensões e outras ações, um corpo sólido é encontrado em sua *configuração de referência* ou configuração de equilíbrio. Quando submetido a ações, cada elemento representativo de volume é *deslocado* para a sua nova posição na *configuração real* do sólido. Nesta nova posição, o elemento pode ter sofrido uma *deformação*, ou seja, uma alteração nas suas dimensões. Os dois tipos possíveis de deformação, linear (ε) e angular (γ), são ilustrados na Figura 14 [ROCHA, 2007].

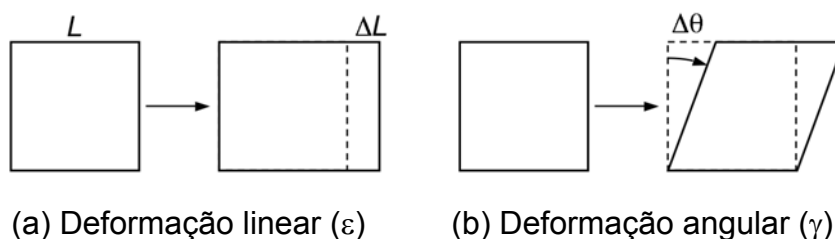


Figura 14 – Tipos possíveis de deformação.

A deformação linear na direção do eixo x é definida como $\varepsilon_x = \Delta L_x / L_x$. Analogamente definem-se ε_y e ε_z . A deformação angular no plano xy é definida a partir da distorção $\Delta\theta_{xy}$ de um ângulo originalmente de 90°, sendo dada por $\gamma_{xy} = \tan \Delta\theta_{xy}$. Analogamente tem-se γ_{xz} e γ_{yz} . As seis deformações (ε_x , ε_y , ε_z , γ_{xy} , γ_{xz} e γ_{yz}) definem o *tensor de deformações* [LEMAITRE, 1994; ROCHA, 2007].

A deformação, como razão entre comprimentos, é adimensional. Contudo, é usual exprimir seu valor em percentagem (%) ou em múltiplos de *strain* ($1 \text{ mS} = 10^{-3}$, $1 \text{ }\mu\text{S} = 10^{-6}$). Utiliza-se neste trabalho a convenção de mecânica das rochas, cimento, na qual a contração é positiva e a expansão é negativa [MEHTA, 1994; ROCHA, 2007].

2.4.3 – Elasticidade Linear

A elasticidade linear ou lei de Hooke é a forma mais simples de lei constitutiva, relacionando linearmente o tensor das tensões ao tensor das deformações através de um *tensor de rigidez*. Para materiais *isotrópicos*, é possível definir completamente o tensor de rigidez através de duas constantes elásticas, por exemplo o módulo de elasticidade ou módulo de Young E e o coeficiente de Poisson ν . Outras constantes elásticas importantes são o módulo volumétrico $K = E/(3 - 6\nu)$ e o módulo de rigidez ao cisalhamento $G = E/(2 + 2\nu)$. Medindo-se quaisquer das duas constantes pode-se calcular as demais [LEMAITRE, 1994].

No caso isotrópico, a lei de Hooke pode ser escrita para a direção x :

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \nu \frac{\sigma_y + \sigma_z}{E}, \quad \gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{2G}, \quad \gamma_{xz} = \frac{\tau_{xz}}{2G} \quad (3)$$

sendo completamente análoga para as demais direções. De acordo a Equação (3), a deformação linear ε_x é causada primariamente pela tensão σ_x na mesma direção, com constante de proporcionalidade $1/E$ (ou seja, quanto maior o módulo de elasticidade, menor a deformação) e secundariamente pelas tensões perpendiculares σ_y e σ_z , com constante de proporcionalidade $-\nu/E$. Este efeito, pelo qual uma tensão em uma direção causa deformação oposta na direção perpendicular, é chamado efeito de Poisson e pode ser visto na Figura 15(a). O coeficiente de Poisson é sempre menor que 0,5 [LEMAITRE, 1994; ROCHA, 2007].

As duas outras equações mostram que a deformação angular é sempre proporcional à tensão de cisalhamento correspondente. Normalmente não é necessário realizar um ensaio de cisalhamento, pois o módulo G pode ser facilmente calculado a partir de E e ν [LEMAITRE, 1994].

Os módulos de elasticidade, volumétrico e rigidez ao cisalhamento têm a mesma unidade da tensão (Pa ou psi). O coeficiente de Poisson é adimensional [LEMAITRE, 1994; ROCHA, 2007].

2.4.3 – Termo-Química-Mecânica

A lei de Hooke pode ser estendida para incluir o efeito de uma variação de temperatura ΔT e de uma reação química que cause retração (ou expansão), tal como a hidratação do cimento. Estes efeitos causam deformações lineares e

iguais em todas as direções. O efeito da variação da temperatura é expresso pelo coeficiente de dilatação térmica α , enquanto o efeito químico é expresso por um coeficiente de retração química β (o qual varia com o avanço da reação). A lei de Hooke modificada, expressa pela Equação (4), torna-se [SAINT-MARC, 2008]:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \nu \frac{\sigma_y + \sigma_z}{E} - \alpha \Delta T + \beta \quad (4)$$

A unidade do coeficiente de dilatação térmica é (K^{-1}) ou ($^{\circ}C^{-1}$) no SI, e ($^{\circ}F^{-1}$) no sistema inglês. O coeficiente de retração química é expresso em unidades de deformação, geralmente em (%) [SAINT-MARC, 2008]. Na Equação (4), a retração tem sinal positivo e a dilatação é considerada negativa.

2.4.4 – Resistência Mecânica

A elasticidade linear é uma boa aproximação para o comportamento dos materiais usuais, no limite das pequenas deformações. Com o aumento das tensões aplicadas no material, pode-se atingir o limite de elasticidade do mesmo. A partir deste ponto, serão causadas deformações permanentes ou plásticas. Continuando-se a aumentar as tensões, atinge-se o limite de ruptura, onde o material perde a integridade mecânica [LEMAITRE, 1994].

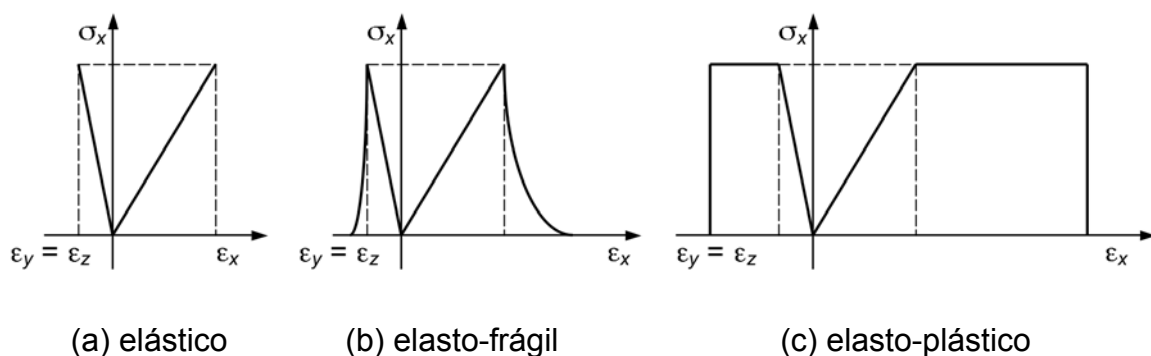


Figura 15 – Relação tensão-deformação para três comportamentos idealizados.

A Figura 15 ilustra três comportamentos idealizados, incluindo um comportamento elástico, um comportamento elasto-frágil e um comportamento elástico-perfeitamente plástico. Os dois materiais comportam-se de forma idêntica até o limite de elasticidade. Neste ponto, o material frágil rompe abruptamente, com a imediata perda de integridade mecânica. Por outro lado, o material plástico sofre deformação adicional (dita permanente ou plástica) antes de romper. Este comportamento é denominado dúctil. [LEMAITRE, 1994; ROCHA, 2007].

A área abaixo da curva tensão-deformação é a energia absorvida pelo corpo, a qual é a soma da energia elástica e da energia plástica. Observa-se que um material dúctil têm uma capacidade de absorção de energia muito superior à de um material frágil de mesmo módulo de elasticidade e mesmo limite de elasticidade. A energia é expressa em unidades de energia por volume, como o joule por metro cúbico (J/m^3) [LEMAITRE, 1994; ROCHA, 2007].

A função que permite determinar se um material atingiu seu limite é denominada critério de ruptura. Em mecânica das rochas e cimento, utiliza-se geralmente um critério duplo de ruptura, baseado no critério de Mohr-Coulomb e na resistência à tração. As seguintes condições devem ser atendidas simultaneamente:

$$\begin{cases} \tau \leq c + \sigma_n \tan \phi \\ \sigma_n \geq -f_t \end{cases} \quad (5)$$

onde σ_n e τ são as tensões normal e cisalhante, c é a *coesão*, ϕ é o *ângulo de atrito* e f_t é a *resistência à tração* do material. Estas três propriedades mecânicas definem a resistência do material. A Equação (5) é denominada critério de Mohr-Coulomb [ROCHA, 2007].

A Figura 16 representa graficamente este critério. Qualquer círculo de Mohr localizado na região à direita das retas obedece ao critério. Em um ensaio mecânico destrutivo, obtém-se um círculo de Mohr que tangencia uma reta. Na Figura 16, tem-se um círculo referente a um ensaio de tração (à esquerda), no qual se obtém o valor de f_t , um círculo referente a um ensaio de compressão uniaxial (no centro), no qual se obtém a *resistência à compressão* f_c , e um ensaio triaxial (a direita), o qual auxilia na obtenção de c e ϕ . Observa-se graficamente e matematicamente que estes três ensaios são suficientes para calcular os parâmetros do critério [ROCHA, 2007].

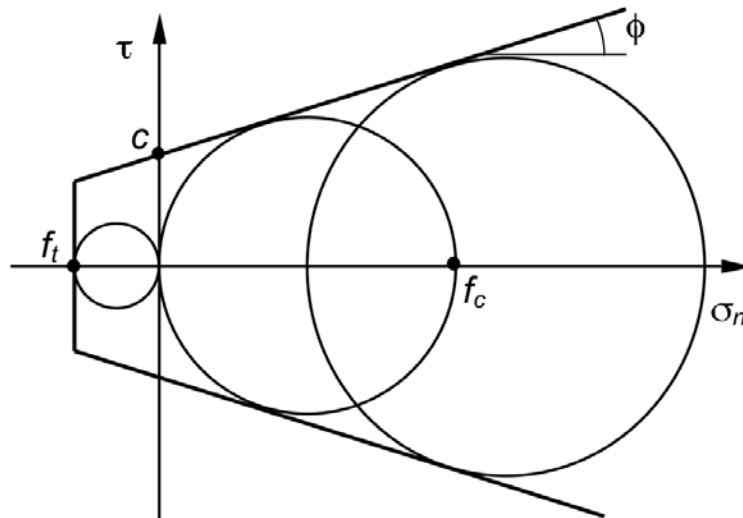


Figura 16 – Critério duplo de ruptura e círculos de Mohr no momento da ruptura para os ensaios de tração (esquerda), compressão uniaxial (centro) e compressão triaxial (direita).

2.4.5 – Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas descritas acima são determinadas através de testes específicos. Uma representação esquemática dos testes descritos nesta seção é mostrada na Figura 17.

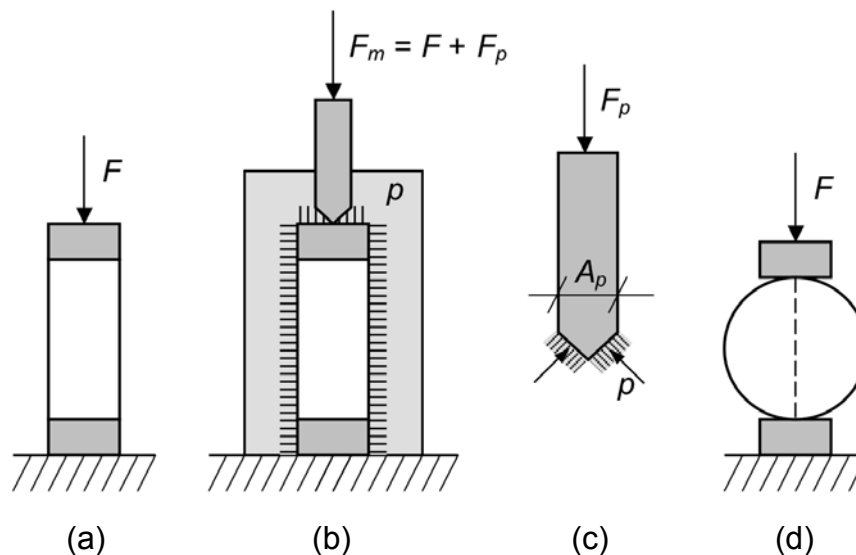


Figura 17 – Esquemas dos ensaios mecânicos. (a) Compressão uniaxial, (b) Compressão triaxial, (c) Origem da força de pressão F_p aplicada sobre o pistão durante o ensaio triaxial e (d) Tração por compressão diametral.

O ensaio de compressão uniaxial, representado na Figura 17(a), gera um estado de tensões uniforme no corpo. Ao aplicar uma força F na direção x , uma

tensão $\sigma_x = F/A$ é gerada, onde A é a área do corpo. Na ausência de confinamento, não são geradas tensões nas direções y e z , $\sigma_y = \sigma_z = 0$.

Pela lei de Hooke, descrita na Equação (3), $\varepsilon_x = \sigma_x/E$ e $\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu\sigma_x/E$. Por definição, $\varepsilon_x = \Delta L_x/L_x$ e $\varepsilon_y = \Delta L_y/L_y$. Logo, a partir da medida ΔL_x pode-se obter o módulo de elasticidade através da relação $E = \sigma_x/\varepsilon_x = FL_x/A\Delta L_x$. Como este valor raramente é constante para um material real, utiliza-se a inclinação média da curva $\sigma_x \times \varepsilon_x$ para este propósito.

Se estiver disponível a medida $\Delta L_y/L_y$, por exemplo através do diâmetro ou perímetro do corpo, pode-se calcular o coeficiente de Poisson através da relação $\nu = -\varepsilon_y/\varepsilon_x = -\Delta L_y L_x / \Delta L_x L_y$. Para um material real, utiliza-se-se a inclinação $(-E/\nu)$ da curva $\sigma_x \times \varepsilon_y$, juntamente com o valor já calculado de E .

A resistência à compressão f_c é lida diretamente no gráfico $(\sigma_x \times \varepsilon_x)$ como a máxima tensão resistida pelo corpo. Representa-se este resultado com um círculo de Mohr com $\sigma_1 = f_c$ e $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, como ilustrado na Figura 16.

O ensaio triaxial, mostrado na Figura 17(b), também tem como objetivo gerar um estado uniforme de tensões no corpo. Inicialmente, uma câmara é pressurizada, gerando uma pressão constante e uniforme p atuando sobre o corpo. Esta pressão gera um estado de tensões hidrostático onde $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = p$. Em seguida, uma força F é aplicada na direção x através de um pistão. Esta força gera uma tensão adicional, totalizando $\sigma_x = p + F/A$.

Experimentalmente, a geometria da câmara de pressão gera uma força extra aplicada sobre o pistão, mostrada na Figura 17(c), a qual é medida pelo instrumento mas não é aplicada sobre o corpo. Esta força, de valor $F_p = pA_p$, onde A_p é a área do pistão, deve ser retirada da força medida $F_m = F + F_p$. Logo, deve-se calcular $\sigma_x = p + (F_m - pA_p)/A$.

Seria possível utilizar a lei de Hooke para calcular E e ν por este ensaio. Contudo, é muito mais simples utilizar o ensaio uniaxial. Por este motivo, o principal resultado registrado é o estado de tensões ($\sigma_1 = p + F/A$; $\sigma_2 = \sigma_3 = p$) correspondente à máxima força aplicada. O círculo de Mohr correspondente está mostrado na Figura 16.

Com dois círculos de Mohr já é possível determinar os parâmetros do critério de Mohr-Coulomb, descritos na Equação (5). Experimentalmente, são utilizadas

múltiplas pressões e múltiplas repetições em cada pressão. Neste caso, não é conveniente empregar a Equação (5). Em seu lugar, pode-se demonstrar que a Equação (6) é equivalente [ROCHA, 2007]:

$$\sigma_1 = c + \sigma_3 \tan^2 (\pi/4 + \phi/2) \quad (6)$$

onde σ_1 e σ_3 são as tensões principais máxima e mínima. Logo, colocando todos os resultados dos testes uniaxiais ($\sigma_3 = 0$) e triaxiais ($\sigma_3 = p$) em um gráfico $\sigma_1 \times \sigma_3$, determina-se c e ϕ pela equação da reta ajustada à Equação (6).

A resistência à tração poderia ser determinada de forma análoga à resistência à compressão, aplicando-se uma tensão uniforme de tração em um corpo de prova. Contudo, problemas de ordem técnica tornam o ensaio inconveniente. A solução é o uso do ensaio por compressão diametral ou ensaio brasileiro, ilustrado na Figura 17(d). Neste ensaio, é gerado um campo de tensões não uniforme em um cilindro, o qual inclui tensões uniformes de tração no plano vertical passando pelo centro do cilindro. O resultado típico é a fratura do corpo através deste plano. A resistência à tração é obtida pela fórmula $f_t = 2F/\pi DL$, onde F é a máxima força vertical, D é o diâmetro e L é o comprimento do cilindro [ABNT, 1994(a)]. Não é possível extrair propriedades elásticas por este ensaio.

Neste trabalho não serão determinados experimentalmente o coeficiente de dilatação térmica (método padronizado pela ABNT NBR 12756) e a retração química (métodos discutidos por Reddy e co-autores [2007]).

2.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um fenômeno que ocorre quando núcleos com *spin* não nulo são introduzidos em uma região de forte campo magnético estático e excitado por um segundo campo magnético oscilatório [BOVEY, 1988; HORNAK, 1997].

2.5.1 – RMN de Hidrogênio

A medida de RMN de hidrogênio, também referenciada como RMN de baixo campo, determina o tempo de relaxação do hidrogênio (^1H) na amostra geopolimérica. Como a matriz de geopolímero perfeitamente formada não deveria possuir hidrogênio, pois o mesmo é expulso na forma de água durante a reação de polimerização, esta técnica analisa o comportamento dos grupos $-\text{OH}$

remanescentes na superfície e a água contida nos poros do material [DAVIDOVITS, 1991; PHILLIPOT, 1998; FAURE, 2008].

O tempo de relaxação da água em ambientes confinados reflete a mobilidade e interação da água com a superfície dos poros. Quando a água é livre, a relaxação é monoexponencial, ou seja, há um único valor para o tempo de relaxação. Em ambientes complexos, a relaxação torna-se multiexponencial, com uma tendência à redução do tempo de relaxação com o tamanho do poro [KIMMICH, 2004; PHILLIPOT, 1998; FAURE, 2008].

Por este motivo, a RMN é utilizada rotineiramente na perfilagem de poços de petróleo [COATES, 1999; KLEINBERG, 2001], com o objetivo de determinar a porosidade, distribuição de tamanho de poros, volume de água irreduzível (isto é, água que não flui ao aplicar-se um gradiente de pressão) e permeabilidade, além de fornecer informações sobre hidrocarbonetos presentes nos poros. Estas propriedades são inferidas através da análise do comportamento do hidrogênio (ou seja, da água e dos hidrocarbonetos) nos poros da rocha.

O princípio físico do método consiste em utilizar um forte campo magnético externo para polarizar o *spin* dos núcleos dos átomos estudados (neste caso, o hidrogênio, ^1H). No equilíbrio, o vetor magnetização M_0 tem a mesma direção do campo aplicado B_0 , logo a magnetização é longitudinal, não havendo magnetização transversal [HORNACK, 1997].

Simplificadamente, no experimento de inversão-recuperação [HORNACK, 1997], expondo-se o sistema a um campo magnético oscilatório, é possível reverter a direção da magnetização. Ao retornar o campo magnético original, a magnetização longitudinal é recuperada segundo a Equação (7):

$$M_z(t) = M_0[1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (7)$$

onde M_z é a componente longitudinal da magnetização, t é o tempo e T_1 é o tempo de relaxação *spin*-rede.

A relaxação T_1 ocorre quando o hidrogênio libera energia para o meio e interage com os núcleos vizinhos, relaxando para seu estado de baixa energia, ou seja, alinhado com o campo B_0 . O valor de T_1 reflete portanto as condições da vizinhança, sendo mínimo (ou seja, relaxação mais rápida) para hidrogênio ligado a uma matriz sólida, maior para H em um fluido adsorvido na superfície e máximo para H em fluido livre nos poros (para a água a 20°C, $T_1 \approx 3000$ ms) [COATES,

1999]. A relaxação T_1 em experimentos de baixo campo é portanto muito sensível às condições na superfície dos poros [KIMMICH, 2004]. A Figura 18 ilustra estes mecanismos.

Através da análise matemática da curva de relaxação, é possível identificar a superposição de múltiplas curvas de relaxação, obtendo-se uma distribuição de valores de T_1 com suas respectivas intensidades relativas, como esquematizado na Figura 19 [COATES, 1999] e observado, por exemplo, na Figura 60(b) e na Figura 60 (d) da seção 4.1.6.5.1.

Para determinar os principais valores de tempo de relaxação, foi feito o ajuste não-linear no domínio do tempo, utilizando-se a Equação (8):

$$M_Z(t) = M_0[1 - 2A_1 \exp(-t/TC_1) - 2A_2 \exp(-t/TC_2) - 2A_3 \exp(-t/TC_3)] \quad (8)$$

onde A_i e TC_i foram os parâmetros ajustados. Os coeficientes A_i correspondem às frações contribuídas por cada exponencial e os tempos TC_i são os tempos de relaxação das mesmas [COATES, 1999].

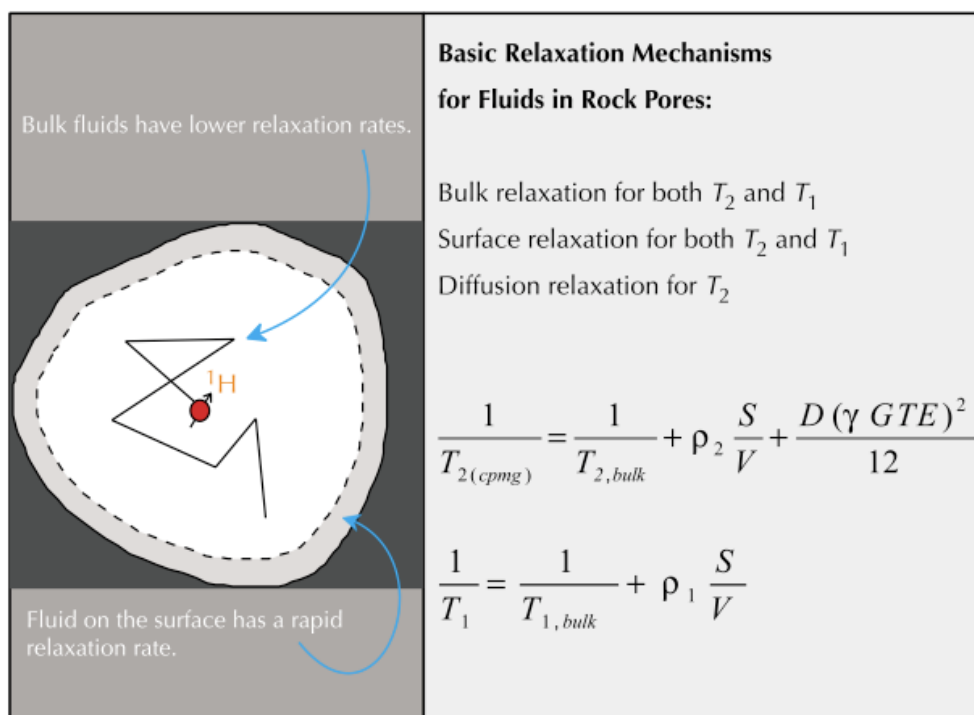


Figura 18 – Mecanismos básicos de relaxação para fluidos em poros de rochas [COATES, 1999].

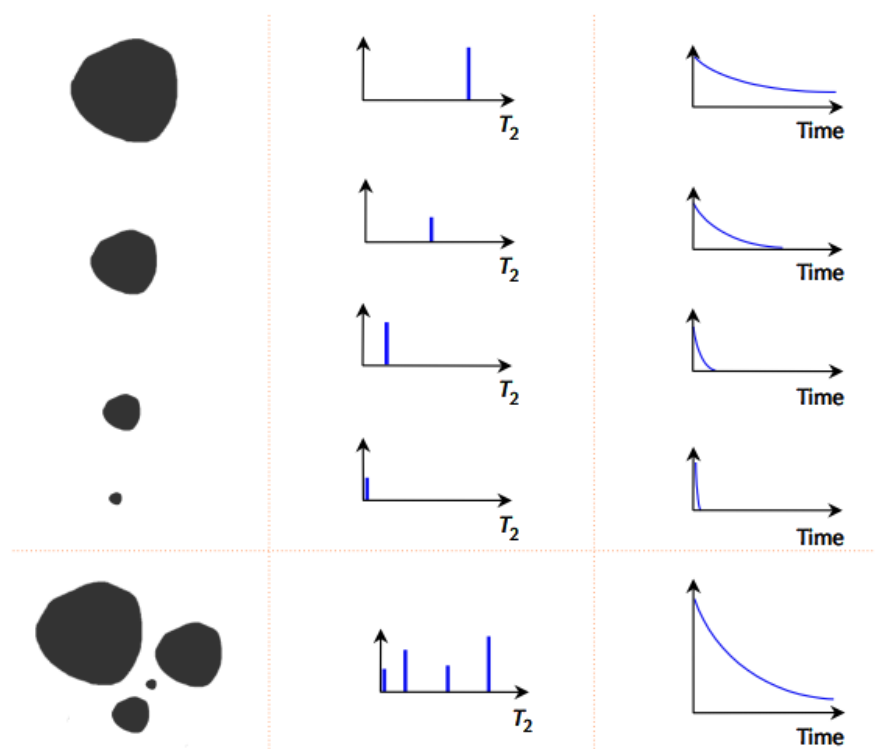


Figura 19 – Na presença de múltiplos poros, tem-se uma sobreposição do efeito de várias exponenciais, como modelado pela Equação (8) [COATES, 1999].

2.5.2 – RMN de Silício

A ressonância magnética de alta resolução de núcleos como ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na ou ^{39}K , em condições de *magic angle spinning* (MAS-RMN), fornece informações importantes sobre a estrutura de geopolímeros, incluindo as ligações químicas na vizinhança do núcleo em estudo, até em torno de 10 Å de distância [SINGH, 2005(a)]. Estas informações são de grande valia na elucidação da complexa estrutura da rede geopolimérica, formada por uma variedade de subestruturas [DAVIDOVITS, 1991; 1994]. Duxson [2006], além de apresentar uma extensa revisão da literatura, realizou estudos sistemáticos do efeito da composição de geopolímeros no espectro de RMN.

Quando um núcleo com *spin* $I = 1/2$ é posicionado em um campo magnético estático B_0 , existem dois estados de energia possíveis, associados à orientação do momento magnético paralelo ou antiparalelo ao campo. Excitando o sistema com radiação eletromagnética da frequência $\nu = h \times B_0$, sendo h a constante de Planck, é possível induzir transições entre esses estados. Este processo é a

absorção ressonante de energia eletromagnética pelos *spins*, e ν é chamada de frequência de ressonância do sistema de *spins*. No entanto, o núcleo atômico também sente o efeito dos elétrons circulantes, que causam um pequeno campo magnético na direção oposta. O campo magnético efetivo no núcleo B é portanto uma fração $(1 - \sigma)$ do campo magnético aplicado B_0 externamente, segundo Equação (9) [HORNAK, 1997]:

$$B = B_0(1 - \sigma) \quad (9)$$

Este fenômeno de blindagem afeta assim as frequências de ressonância, descrita pela Equação (10):

$$\nu = hB_0(1 - \sigma) \quad (10)$$

Este desvio das frequências, devido a que o campo efetivo em um núcleo é diferente de acordo com as ligações químicas em uma molécula, é chamado de desvio químico. Convencionalmente, o desvio químico é expresso em termos relativos, em partes por milhão, com relação à frequência de ressonância ν_{std} do núcleo em um composto padrão, conforme Equação (11) [HORNAK, 1997]:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{std}}}{\nu_{\text{std}}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (11)$$

O desvio químico é uma medida muito precisa do ambiente magnético ao redor de um núcleo. Por exemplo, o desvio químico do silício (^{29}Si) em um grupo SiO_4 será muito diferente do desvio químico do mesmo núcleo de silício em um grupo SiO_3 . A magnitude da diferença depende do átomo em estudo. A referência para o silício é frequentemente o TMS (tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) [HORNAK, 1997].

Em um sólido, o desvio químico depende da orientação da molécula em relação ao campo magnético aplicado. Como em uma amostra policristalina, ou de natureza amorfa, tem-se uma distribuição aleatória desta orientação, o espectro resultante não possui linhas discretas, mas uma distribuição contínua de linhas alargadas. Outro fenômeno que causa alargamento das linhas de ressonância é o acoplamento dipolar magnético entre *spins* nucleares. Estes alargamentos podem ser reduzidos drasticamente rotacionando a amostra durante o experimento, fazendo que a orientação média temporal dos acoplamentos magnéticos seja comum a todos os núcleos estudados. Na condição em que o eixo de rotação forma um ângulo de $57,4^\circ$ com o campo

magnético estático, o alargamento das linhas é mínimo. Esta é a técnica de rotação no ângulo mágico, ou *magic angle spinning* – MAS. As frequências de rotação devem ser da ordem do alargamento espectral em condições estáticas, da ordem de alguns kHz [HORNAK, 1997].

No caso específico do ^{29}Si em silicatos, o desvio químico é sensível ao número de pontes de oxigênio que cada tetraedro estabeleça com seus vizinhos: aproximadamente -10ppm por cada ponte [ENGELHARDT, 1987]. Portanto, os espectros de RMN de ^{29}Si permitem diferenciar e quantificar a presença deste tipo de ambientes para os grupos silicatos. De acordo com a praxe na literatura [ENGELHARDT, 1987], os tetraedros SiO_4 são identificados de acordo com o número de pontes Si–O–Si utilizando a notação Q^n , sendo n o número de pontes ($n = 0, 1, \dots, 4$). Como exemplo, em sílica todos os tetraedros são de tipo Q^4 . A presença de átomos de alumínio vizinhos fazendo pontes Si–O–Al é denotada entre parênteses por $(m\text{Al})$, onde m é o número de átomos de alumínio. Por exemplo, $Q^3(1\text{Al})$ representa um átomo de silício com três pontes, sendo duas pontes Si–O–Si e uma ponte Si–O–Al. A presença de pontes Si–O–Al causa um desvio de $+5\text{ ppm}$ por ponte [ENGELHARDT, 1987].

A capacidade da técnica de ^{29}Si -RMN separar os ambientes silicatos em certo material se reduz quando existem múltiplas alternativas para substituição de Al em diversos Q^n [SINGH, 2005(a)]. Como consequência prática, geralmente não é possível identificar a presença de metacaulim não reagido (pico em torno de -103 ppm) dentro do espectro de um geopolímero, devido ao alargamento dos picos [SINGH, 2004].

DAVIDOVITS [1991] reporta um pico típico para o K-PSS (polissialato-siloxo de potássio) em torno de $-94,5\text{ ppm}$, correspondendo principalmente a $Q^4(m\text{Al})$ com $m = 1, 2$ e 3 . Este espectro é comparável ao da zeólita leucita $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, a qual possui picos entre $-81,0$ e $-101,0\text{ ppm}$, indicando a presença das unidades $Q^4(m\text{Al})$ com $m = 0, 1, \dots, 4$.

2.6 – INJEÇÃO DE VAPOR

2.6.1 – Definição

A injeção de vapor é um método especial de recuperação secundária de petróleo, empregado para reduzir a taxa de declínio da vazão de produção de poços e aumentar o fator de recuperação de um reservatório. Devido a seu alto custo de investimento e operação, métodos especiais são empregados quando esgota-se a aplicabilidade de métodos convencionais, dos quais o mais comum é a injeção de água. Utiliza-se os poços e equipamentos de superfície pré-existent, pois os reservatórios candidatos à injeção são comumente já depletados e pouco atraentes economicamente [ROSA, 2006].

O objetivo da injeção de vapor é aquecer o reservatório e o óleo nele existente, provocando não só a expansão volumétrica do óleo como a redução da viscosidade, e secundariamente a destilação do óleo com a extração de solvente, melhorando assim a mobilidade do óleo através da formação e promovendo a sua produção. A aplicação da injeção de vapor é mais eficaz para óleos pesados, entre 0,93 e 1,0 g/cm³ (10 e 20°API), os quais são mais susceptíveis à redução de viscosidade [ROSA, 2006].

A injeção de vapor pode ser cíclica ou contínua. A injeção cíclica de vapor consiste de períodos de injeção, espera e produção. Um mesmo poço é utilizado para injetar o vapor e produzir o óleo após um período de espera, durante o qual o poço contendo vapor é mantido fechado. À cada ciclo, a injeção se torna menos eficiente e a recuperação de óleo declina [ROSA, 2006].

Na injeção contínua de vapor, tal como na injeção de água, poços distintos são empregados para injeção e produção. Partindo do poço injetor em direção ao poço produtor, encontra-se uma zona de vapor e uma zona de água condensada. A recuperação é máxima na zona invadida pelo vapor [ROSA, 2006].

2.6.1 – Cimentação de Poços do Nordeste do Brasil

Poços da região nordeste do Brasil com profundidades médias de 600 m recebem injeção cíclica de vapor após aproximadamente 1 ano de produção. A utilização de vapor visa reduzir a alta viscosidade do óleo presente nessa região e, conseqüentemente seu *BSW* – percentagem de sedimentos e água (*Basic*

Sediments and Water), gerando um incremento na produtividade desses poços. Esta técnica expõe a bainha cimentante a altas variações de temperatura ao longo da vida útil do poço. As condições iniciais dos poços são, em média, *BSW* de 95% e vazão de produção de 6 mL/s (0,5 m³/dia), em um reservatório contendo óleo de alta viscosidade e água associada. Estes poços são tipicamente perfurados em fase única com broca de 22,23 cm (8 ¾ in) de diâmetro e posteriormente equipados com revestimento de produção de 17,78 cm (7 in) de diâmetro e peso de 340 N/m (23 lb/ft) [DEAN, 2002].

Segundo Bezerra (informação verbal⁴), o procedimento utilizado pela Petrobras UN-RN/CE para injeção cíclica de vapor consiste na interrupção do sistema de recuperação primária por bombeio mecânico desses poços, para posterior conexão do duto para injeção de vapor diretamente na cabeça dos poços. O ciclo de injeção de vapor é feito aplicando-se uma pressão de injeção de 0,97 a 6,3 MPa (140 a 920 psi) com temperaturas de vapor entre 260 a 320°C (500 e 600°F) por 20 dias ininterruptos. Na sequência, o poço é fechado com pressão de confinamento de 0,69 MPa (100 psi) por 10 dias para permitir a dissipação de calor entre o interior do revestimento metálico e a formação produtora. Ao final, consegue-se reduzir o *BSW* para 90% e aumentar a vazão de produção para 30 a 50 mL/s (3 a 4 m³/dia). Esta ciclagem é repetida em intervalos de 6 meses a 1 ano, a depender da necessidade de cada poço.

2.6.2 – Problemas Observados na Cimentação de Poços de Vapor

A falha da bainha cimentante é frequente em operações térmicas [ROSA, 2006; BOUR, 2005; DEAN, 2002]. As flutuações de temperatura geram tensões na bainha de cimento, causando fissuração e levando à falha do isolamento de zona, possibilitando a migração do vapor injetado para zonas indesejadas [GOODWIN, 1992]. A fissuração pode levar também à comunicação de fluidos corrosivos no anular, movimento (normalmente sua elevação) do revestimento e outros problemas [BOUR, 2005]. O revestimento também pode sofrer falhas durante a injeção cíclica de vapor, dentre as quais se destacam: colapso, ruptura, vazamento na conexão e corrosão [PLÁCIDO, 1997].

⁴ Bezerra, M.T.A.; Petrobras UN-RN/CE, 2008.

Bour [2005] especifica os detalhes do projeto de pastas para poços sujeitos à injeção de vapor. Análise de elementos finitos mostra que pastas convencionais e mesmo algumas pastas especiais não suportam as tensões encontradas nestas condições. A situação mais crítica é no revestimento de produção, no qual atua a injeção.

Bour [2005] analisou o desempenho de sistemas cimentantes convencionais utilizando um poço modelo localizado na Califórnia Central, onde a formação é composta de diatomita, com baixo módulo de elasticidade. O resultado foi a falha da bainha, independente de variações nas dimensões do poço ou do revestimento. O aumento da resistência à tração e à compressão também não foram suficientes. O modo de falha foi primariamente a falha por tração causada pela expansão térmica do revestimento na ausência de confinamento da formação.

Dean e Torres [2002] reportam a falha de poços sujeitos a injeção de vapor em diferentes campos no nordeste brasileiro, nos quais observou-se o aparecimento de vapor de água na superfície após um ou mais ciclos de injeção. Outro indício de falha foi a elevada produção de água proveniente de uma zona que deveria estar isolada, necessitando diversas operações de cimentação secundária, as quais alcançaram sucesso limitado.

Em ambos os cenários, haviam sido utilizados pastas convencionais à base de cimento Portland, com adição de 35% de sílica para evitar a retrogressão da resistência e projetadas para ter elevada resistência à compressão e baixa resistência à tração. A recomendação prática do uso de um cimento de resistência elevada para garantir maior durabilidade entrava em conflito com a necessidade de manter a densidade da pasta baixa quando exigido pelas características da formação, quando o uso de cimentos espumados ou com adição de microesferas deveriam ser recomendados [BOUR, 2005]. Operações onerosas para correção dessas cimentações foram necessárias, levando ao desenvolvimento em 2000, de pastas flexíveis à base de látex, atualmente empregadas neste tipo de poço [DEAN, 2002].

Para analisar a vida útil do poço, devem ser analisados os esforços mecânicos associados com a propriedades mecânicas chave desejáveis para uma dada pasta de cimento nesta condição. Mesmo que durante e após o

bombeio tenha-se propriedades satisfatórias, as cargas a que o poço é submetido durante sua vida útil podem resultar em perda de aderência ao revestimento ou formação, fissuração ou cisalhamento por compressão. Durante as fases de perfuração e completação, tem-se cargas como impacto da broca de perfuração; diferenciais de pressão pela mudança do fluido do poço, que podem contribuir para a perda de aderência da bainha cimentante; tensões devido aos canhoneios e operações de fraturamento hidráulico, entre outras. Dessa maneira, deve-se determinar as propriedades que melhor controlarão o comportamento micro e macroscópico da pasta durante a ciclagem térmica e portanto irão assegurar a minimização de intervenções para correções na cimentação e aumentarão consideravelmente a vida útil do poço [RAVI, 2002(a); RAVI, 2002(b); MYERS, 2005].

CAPÍTULO 3

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – POÇO MODELO

O poço terrestre vertical adotado neste estudo, ilustrado na Figura 20, tem como formação produtora um arenito de porosidade $\phi = 25,5\%$ e permeabilidade $\kappa = 1,53 \mu\text{m}^2$ (ou 1550 mD). Esta formação consiste de um arenito friável, com deformação plástica e formado em ambiente fluvial. O campo onde este poço está localizado tem gradiente geotérmico $GG = 4,19^\circ\text{C}/100\text{m}$ (ou $2,3^\circ\text{F}/100\text{ft}$).

A operação de cimentação é executada conforme descrição a seguir. O poço é circulado por pelo menos 1 h para condicionar o fluido de perfuração e facilitar a remoção de resíduos imóveis ou gelificados deste. A limpeza do poço, previamente à realização da operação de cimentação, é feita bombeando-se, em média, $3,18 \text{ m}^3$ (ou 20 bbl) de colchão lavador com surfactantes e de densidade $1,0 \text{ g/cm}^3$ (ou 8,4 ppg). Normalmente o espaço anular deste poço é cimentado até a superfície com uma pasta única, e deixando-se $1,91 \text{ m}^3$ (ou 12 bbl) de cimento no interior do revestimento para prevenir qualquer contaminação da pasta com o fluido de deslocamento. Após o bombeio da pasta é liberado o plug de topo e o deslocamento é feito com água industrial de densidade $1,0 \text{ g/cm}^3$ (ou 8,33 ppg).

Considerou-se condições mais severas (para efeito de cura das pastas) que as encontradas normalmente nos poços perfurados neste campo, assumindo-se as informações detalhadas na Tabela 2. Considerou-se, portanto, o poço com profundidade final de 530 m, perfurado com fluido de perfuração base água em fase única de 22,23 cm (ou $8 \frac{3}{4}$ in).

A janela de projeto (pressão de poros e gradiente de fratura), apresentada na Tabela 2, é utilizada para definir a extensão e o número de fases possível para o poço em estudo, sem comprometer a integridade da formação produtora (através da indução de fraturas) ou o revestimento (prevenindo o influxo de fluidos – *kick*, para o interior do poço).

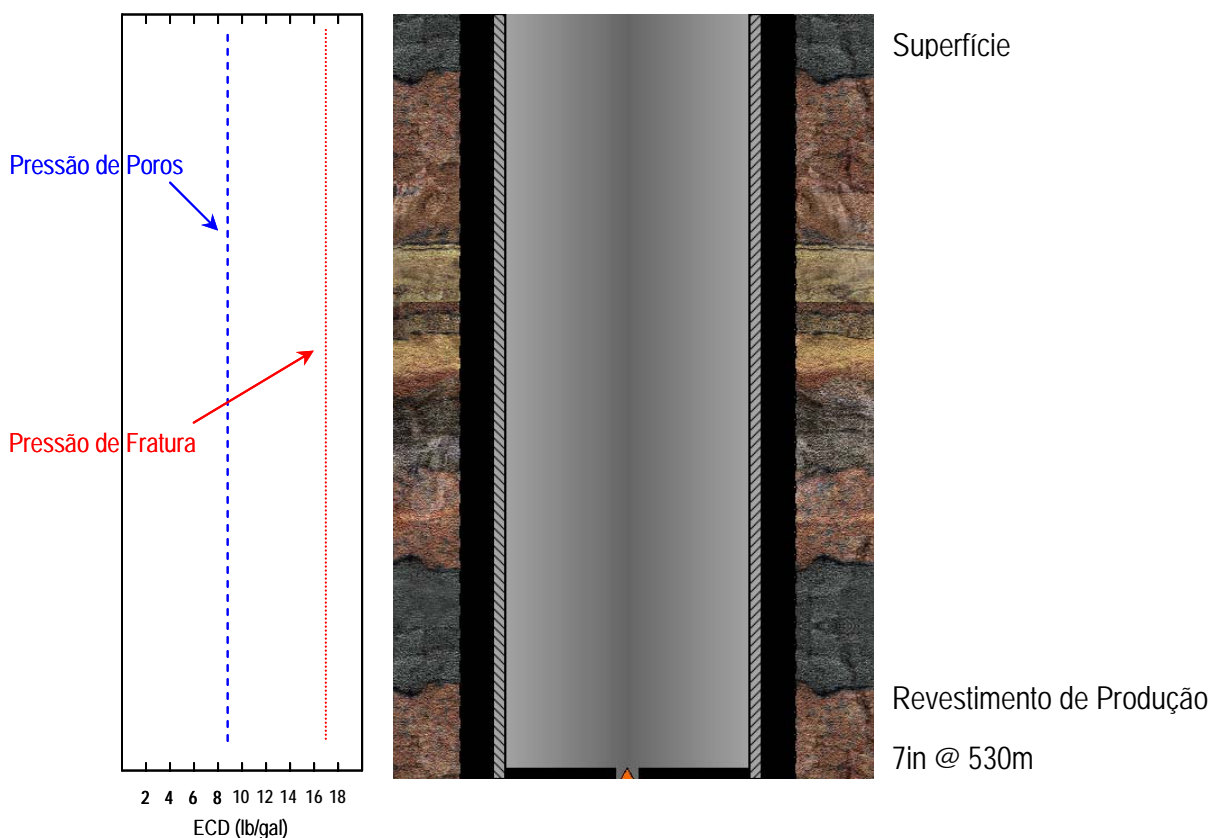


Figura 20 – Esquema do poço vertical modelo e da janela de projeto.

Tabela 2 – Dados assumidos para o poço vertical modelo.

INFORMAÇÃO	DESCRIÇÃO	VALOR
Revestimento de Produção	Diâmetro Externo	17,78 cm (7 in)
	Diâmetro Interno	16,17 cm (6,366 in)
	Peso Linear	340 N/m (23 lb/ft)
	Profundidade	0 a 530 m
Poço Aberto	Diâmetro	22,23 cm (8 ¾ in)
	Excesso	10%
	Profundidade	0 a 540 m
Temperaturas de Fundo de Poço	BHCT	88°F (31°C)
	BHST	120°F (49°C)
Fluido de Perfuração	Tipo	Base água
	Densidade	1,14 g/cm ³ (9,5 ppg)
	Viscosidade Plástica	0,035 Pa·s (35 cP)
	Limite de Escoamento	5,27 Pa (11 lbf/100ft ²)
Janela de Projeto	Pressão de poros	1,05 g/cm ³ (8,8 lb/gal)
	Gradiente de fratura	2,04 g/cm ³ (17 lb/gal)

3.2 – MATERIAIS

3.2.1 – Pastas Convencionais de Cimento Portland

Os materiais utilizados na preparação das pastas convencionais à base de cimento Portland, assim como suas funções, densidades e procedências, estão descritos na Tabela 3. As composições das pastas preparadas com estes materiais estão detalhadas na seção 4.2.1.

Tabela 3 – Materiais utilizados no preparo das pastas convencionais.

MATERIAL	FUNÇÃO	DENSIDADE RELATIVA	PROCEDÊNCIA
Cimento Poty Especial	Aglomerante hidráulico	3,14	Halliburton
Aditivos			
Microsílica	Prevenir retrogressão	2,65	Halliburton
Antiespumante	Redutor de espuma	0,93	Halliburton
Controlador de Filtrado 1	Controlar perda de fluido para a formação	1,28	Halliburton
Controlador de Filtrado 2	Controlar perda de fluido para a formação	1,19	Halliburton
Derivado de látex	Melhorar propriedades elásticas e ductilidade	1,00	Halliburton
Estabilizador	Estabilizar o derivado de látex	1,06	Halliburton
Retardador de Pega 1 (polímero sintético)	Controlar tempo de pega	1,16	Halliburton
Retardador de Pega 2 (lignosulfonato)	Controlar tempo de pega	1,11	Halliburton
Dispersante	Redutor de fricção	1,17	Halliburton

3.2.2 – Pastas Geopoliméricas

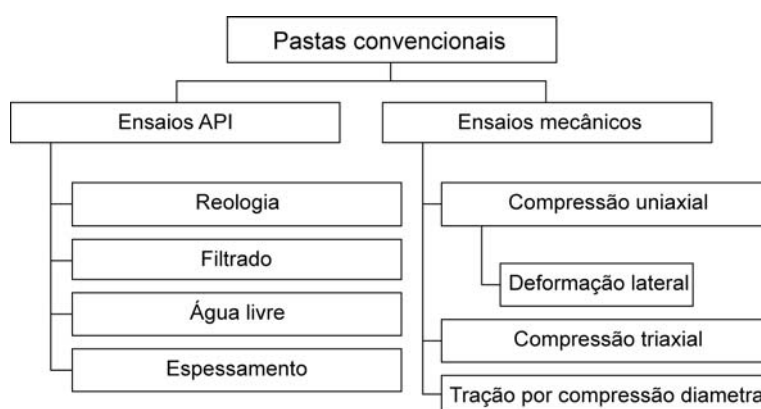
Os materiais utilizados na preparação das pastas geopoliméricas, além de suas funções, densidade e procedências, estão descritos na Tabela 4. As composições das pastas preparadas com estes materiais estão detalhadas na seção 4.1.5. Utilizou-se, primariamente, o lote de metacaulim proveniente do RN para preparação e caracterização das pastas geopoliméricas. O lote de metacaulim do RJ foi utilizado, secundariamente, apenas nos ensaios de determinação de tempo de espessamento, teste de controle de filtrado e determinação de propriedades mecânicas das pastas curadas em autoclave.

Tabela 4 – Materiais utilizados no preparo das pastas geopoliméricas.

MATERIAL	FUNÇÃO	DENSIDADE RELATIVA	PROCEDÊNCIA
Metacaulim RN	Fonte de SiO_2 e Al_2O_3	2,40	Metacaulim do Brasil
Metacaulim RJ	Fonte de SiO_2 e Al_2O_3	N/A	Metacaulim do Brasil
Silicato de potássio (solução)	Ativador alcalino e fonte adicional de SiO_2	1,39	Diatom Mineração
Hidróxido de potássio	Ativador alcalino	N/A	VETEC
Aditivos			
Microsílica	Fonte adicional de SiO_2	2,18	Elkem
Fibra mineral	Reforço para tração	2,90	Energicac
Antiespumante	Redutor de espuma	0,93	Halliburton
Retardador de Pega 1	Controlar tempo de pega	1,16	Halliburton

3.3 – MÉTODOS

Os métodos empregados neste estudo estão resumidos na Figura 21, para as pastas geopoliméricas e na Figura 22 para as pastas convencionais de cimento Portland.

**Figura 21** – Metodologia empregada para as pastas convencionais.

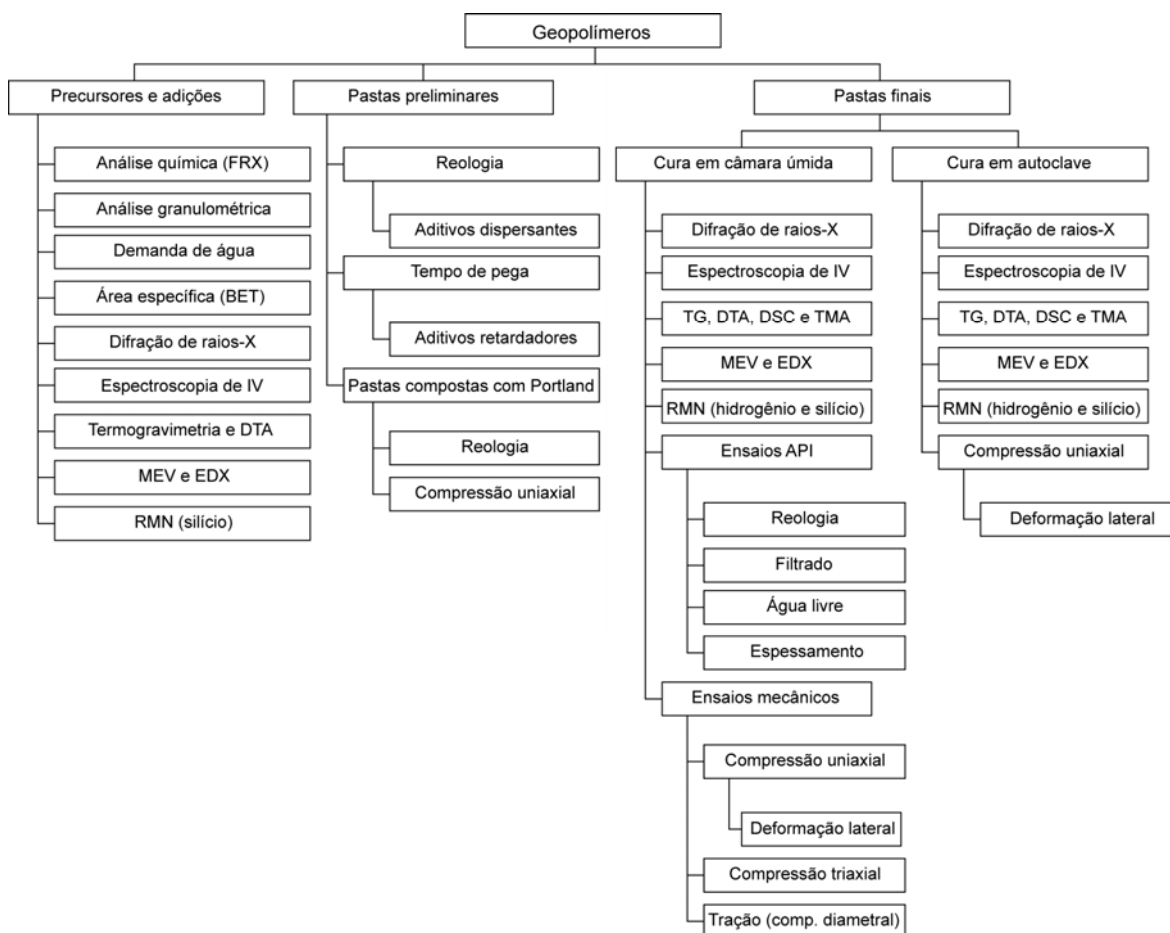


Figura 22 – Metodologia empregada para as pastas geopoliméricas.

3.3.1 – Caracterização de Materiais

Apenas os precursores utilizados na síntese das pastas geopoliméricas (metacaulim e silicato de potássio) e as duas adições (microsilica e fibra mineral) foram caracterizados de acordo com as técnicas descritas nas seções descritas a seguir, excetuando-se a técnica da seção 3.3.1.7 que foi aplicada apenas para os materiais em pó.

Os demais aditivos utilizados para correção de propriedades finais, utilizados nas pastas convencionais e nas pastas geopoliméricas, não foram caracterizados para preservar cláusulas de sigilo industrial do fornecedor.

3.3.1.1 – Análise química

A composição química dos materiais foi determinada a partir de análise semiquantitativa e realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo EDX-720 da Shimadzu, com tubo de 3 kW e alvo de ródio (Rh). As

amostras sólidas (metacaulim, microssílica e fibra mineral) foram analisadas em vácuo e a líquida (silicato de potássio), à pressão atmosférica. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ.

3.3.1.2 – *Análise granulométrica*

A distribuição do tamanho de partículas dos materiais foi determinada em um granulômetro a laser modelo Mastersizer 2000 da Malvern, pertencente ao Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ. Preparou-se a aparelhagem circulando o agente dispersante (água destilada) para evitar a aglomeração de partículas. Calibrou-se também o laser utilizado nos ensaios. As amostras em pó foram adicionadas em água destilada e, em seguida, executou-se o programa, obtendo-se uma curva granulométrica do tamanho médio das partículas. Utilizou-se dados de índice de refração dos materiais fornecidos pelo fabricante ou encontrados na literatura. A granulometria da fibra mineral foi realizada sem correção para a forma dos grãos.

3.3.1.3 – *Ensaio de demanda de água*

O procedimento experimental mais direto para se determinar a compacidade máxima dos materiais sólidos (Φ^*) é o ensaio de demanda de água [DE LARRARD, 2000]. Este ensaio consiste em se adicionar água à mistura seca dos sólidos (e aditivos) até que se passe de um estado de pó úmido para um estado de pasta fluida. Neste caso, a compacidade máxima (Φ^*) é calculada após a determinação da umidade de uma pasta correspondente ao ponto de demanda d'água, conforme Equação (12).

$$\Phi^* = \frac{1}{1 + d_{mat} \frac{m_{água}}{m_{material}}} \quad (12)$$

onde Φ^* é a compacidade do material; d_{mat} é a densidade relativa do material; $m_{água}$ é a massa de água necessária para atingir o ponto de demanda d'água (g); e $m_{material}$ é a massa do material utilizada para a confecção da pasta (g).

Neste trabalho, a mistura foi realizada utilizando-se pequenas quantidades dos materiais sólidos (da ordem de 10 a 20 g) e efetuando-se a mistura manualmente. O ponto de demanda de água foi determinado subjetivamente através da transição entre uma mistura úmida e uma pasta coesa. Idealmente, recomenda-se utilizar quantidades maiores de material e efetuar mistura

mecânica para reduzir as incertezas no cálculo pela Equação (12) e para a determinação mais exata do ponto de demanda de água. Os ensaios de demanda de água foram realizados no Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ.

Pelo número limitado de materiais a serem empregados e pelo fato de se ter sempre um material dominante (o metacaulim), foi possível determinar experimentalmente o fator de interação entre este material e os demais (silicato, microsilica e metacaulim), no limite de pequenas quantidades destes outros materiais, efetuando-se o ensaio de demanda de água em misturas selecionadas destes materiais.

3.3.1.4 – Área específica – Método de BET

A área específica dos materiais foi determinada em um aparato de adsorção Nova 2000, pertencente ao Laboratório de Análise Térmica e Materiais do DQ/UFRN, empregando-se o método de BET, que utiliza o N₂ como adsorvente. As amostras em forma pó foram tratadas termicamente, sob vácuo, a uma temperatura de 300°C por 4 horas. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma porta-amostra e o conjunto imerso em um banho de nitrogênio líquido à aproximadamente -196°C. Programou-se o equipamento para iniciar as medidas após 120 segundos de imersão em N₂. Este procedimento visa eliminar água adsorvida, matéria orgânica ou algum gás adsorvido contidos nas amostras, os quais poderiam influenciar nos resultados finais da análise.

3.3.1.5 – Difração de raios-X (DRX)

As amostras para análise de raios-X pelo método do pó foram previamente maceradas e moídas em peneira de 200# com malha de abertura de 75 µm e secas em estufa a 60°C antes dos ensaios. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios-X D8 Focus da Bruker, utilizando radiação de Cu(α), com valores de 2θ variando entre 8 e 60° e velocidade de varredura de 0,2°×min⁻¹. O ensaio foi realizado no Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ.

3.3.1.6 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho BIO-RAD - Excalibur Series, modelo FTS 3000 MX do Laboratório de Tecnologia de Tensativos do DQ/UFRN. As amostras foram previamente maceradas e moídas em

peneira de 200# com malha de abertura de 75 μm e secas em estufa a 60°C antes dos ensaios. Posteriormente, as mesmas foram maceradas com KBr e prensadas manualmente para permitir sua compactação. As análises de IV foram realizados no intervalo espectral de 7000 a 500 cm^{-1} , a resolução do espectro foi de 4 cm^{-1} e o número de varreduras foi de 20.

3.3.1.7 – *Análise térmica*

3.3.1.7.1 – *Análise termogravimétrica (TG)*

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada, submetendo-as à razão de aquecimento de 10°C×min⁻¹ e vazão de 50 mL×min⁻¹, em atmosfera de ar até 900°C e utilizando-se uma balança termogravimétrica TGA modelo DTGA60 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Análise Térmica e Materiais do DQ/UFRN.

3.3.1.7.2 – *Análise térmica diferencial (DTA)*

A análise qualitativa da presença de processos endo e exotérmicos nas amostras foi avaliada submetendo as amostras à razão de aquecimento de 10°C×min⁻¹ e vazão de 50 mL×min⁻¹ em atmosfera de ar até 900°C, utilizando-se um aparelho de análise térmica diferencial DTA modelo DTGA60 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Análise Térmica e Materiais do DQ/UFRN.

3.3.1.8 – *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As análises de MEV foram realizadas, em um microscópio modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu, do Centro de Tecnologia do Gás do RN, colocando-se uma pequena quantidade de cada amostra⁵ em uma fita condutora dupla face de carbono, a qual foi fixada em um suporte metálico. Ao final, a metalização das amostras foi feita com vácuo entre 10 e 20 Pa, seguida da abertura da corrente e deposição um filme fino (com espessura na faixa de 10 Å) de ouro, servindo como recobrimento para melhorar a condutividade do feixe de elétrons da amostra. Posteriormente, a amostra foi colocada dentro da câmara de vácuo do microscópio onde foi analisada. Foram obtidas principalmente imagens de elétrons secundários, mas para cada amostra também foram obtidas imagens de energia dispersiva de raios-X (EDX), onde a distribuição espacial qualitativa dos

principais elementos (Si, Al, K, O, Ca e C, de acordo com a amostra) foi registrada.

3.3.1.9 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de silício

Os experimentos de RMN de alta resolução de ^{29}Si foram realizados em um espectrômetro Varian UNITY Inova em campo de 9,4 T, utilizando uma sonda Varian-Jakobsen de 7 mm com rotores porta-amostras de zircônia ou nitreto de silício. As amostras foram previamente maceradas e moídas em peneira de 200# com malha de abertura de 75 μm e secas em estufa por 12h a 50°C antes dos ensaios. Posteriormente, as amostras foram analisadas com rotação em torno ao ângulo mágico (MAS) de até 7 kHz e pulso de $\pi/2$ de 4,0 μs . O tempo de espera foi ajustado em cada amostra para observar a relaxação completa de todas as linhas do espectro, resultando entre 10 e 40 segundos em todas as amostras, exceto na amostra de microssilica onde foi de 700 s. Uma amostra de caulim foi usada como referência secundária de desvios químicos (–91,2 ppm com relação ao TMS (tetra-metil-silano)). As áreas relativas das linhas espectrais parcialmente resolvidas foram estimadas mediante o ajuste pelo método de mínimos quadrados de funções gaussianas.

3.3.2 – Preparação e Ensaios de Pastas Conforme Normas da API

As pastas convencionais e geopoliméricas estudadas foram testadas segundo os ensaios requeridos pela API e descritos nas seções de 3.3.2.2 a 3.3.2.5. Os ensaios mecânicos, incluindo o ensaio de resistência à compressão, estão discutidos em maiores detalhes na seção 3.3.4.

3.3.2.1 – Preparação e homogeneização de pastas

Nessa etapa, fez-se uso do misturador Chandler modelo 30-70, do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ, que trabalha a velocidade constante e controlada, confeccionando-se um volume de pasta de 600 mL. Nos primeiros 15 segundos, com a hélice do agitador a uma rotação de 4000 rpm, deve ser adicionada toda a massa de cimento. Nos 35 segundos seguintes, com a hélice girando a 12000 rpm, completa-se o processo de mistura. Posteriormente, para

⁵ Isto para os materiais em pó. No caso das pastas geopoliméricas caracterizadas, foi separada uma pequena amostra e analisada a superfície de fratura.

os ensaios de reologia, estabilidade, água livre e filtrado as pastas foram homogeneizadas por 20 minutos em um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1280 na temperatura requerida de ensaio, de acordo com a ABNT NBR 9831 (2006).

Há uma padronização para a adição de aditivos sólidos ou líquidos para cada projeto de pasta, além das recomendações dos fabricantes de cada aditivo. Dessa forma, vale ressaltar que variações no procedimento de mistura podem alterar em muito as propriedades da pasta. A norma NBR 9826 [ABNT, 1993] estabelece as condições para preparação das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos.

3.3.2.2 – Ensaios de reologia

Utilizou-se o viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler modelo 3506, do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ, para caracterizar a reologia das pastas de cimento. Nesse viscosímetro, a pasta contida em um copo é cisalhada entre uma camisa externa rotativa e um cilindro interno, o qual é ligado a um torquímetro de mola. Este equipamento pode girar a 3, 6, 10, 30, 60, 100, 200, 300 e 600 rpm.

Atualmente, o API Spec 10B [2000(b)] recomenda apenas as leituras a 300, 200 e 100 rpm, que correspondem à faixa de cisalhamento de 170 a 511 s⁻¹. Evitando-se a aplicação de altas rotações (superiores a 300 rpm), melhora-se a repetibilidade dos testes. Por outro lado, as leituras a baixas rotações (3 e 6 rpm) são muito imprecisas devido aos efeitos de escorregamento na parede do copo do viscosímetro. Assim, recomenda-se que a pasta seja cisalhada a 300 rpm por um minuto, a rotação decrescida passo a passo até o cisalhamento mínimo e as leituras feitas após girar por 20 segundos em cada rotação de leitura. O PROCELAB [2001], baseado nas normas NBR 9830 e 9831 [ABNT, 1993], prescreve os métodos para determinação e os valores de referência das propriedades reológicas das pastas de cimento puras.

Os parâmetros reológicos do modelo de Bingham, viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE), são calculados aplicando-se a Equação (2) e efetuando-se, nesta, uma regressão linear das medidas das rotações a 300, 200 e 100 rpm.

3.3.2.3 – Teste de água livre

O teor de água livre é medido, após preparar e homogeneizar (em um consistômetro atmosférico por 20 minutos) a pasta, em uma proveta graduada de 250 mL, após 2 horas de repouso, utilizando-se a Equação (13).

$$\%Teor\ AL = \frac{V_{AL}(mL)}{V_{Pasta}(mL)} \times 100 \quad (13)$$

onde V_{AL} é o volume de água livre coletado em mL e V_{Pasta} é o volume de pasta colocado na proveta e vale 250 mL.

A sedimentação de sólidos, além da água livre, gera um gradiente de densidade ao longo da coluna de cimento, devendo ser lembrado que o aumento da densidade está associado a redução do tempo de bombeabilidade da pasta. A norma ABNT 9827 [ABNT, 1993] e o PROCELAB [2001] prescrevem o método para determinação de água livre das pastas de cimento. O ensaio foi executado no Laboratório de Cimentação e Estimulação da Halliburton no RN.

3.3.2.4 – Teste de controle de filtrado

O teste de perda de fluido API Spec 10B [2000(b)] visa medir a taxa de desidratação da pasta. Após serem preparadas e homogeneizadas, as pastas foram colocadas em uma célula de filtro prensa HPHT Halliburton do Laboratório de Cimentação e Estimulação da Halliburton no RN, sendo submetida a um diferencial de pressão de 6,7 MPa (1000 psi), contra uma tela de 325#, à temperatura circulante de fundo de poço. O volume de filtrado em cm^3 acumulado ao longo dos 30 minutos de ensaio é usado como padrão. Quando todo filtrado atravessa a tela em menos de 30 minutos, o volume de filtrado acumulado em neste tempo é calculado através da Equação (14):

$$F_{30} = F_t \times \frac{5,477}{\sqrt{t}} \quad (14)$$

onde F_t é o volume de filtrado em cm^3 ou em mililitros coletados até o tempo t .

Os procedimentos API Spec 10A [2000(a)] para testes de filtrado vão até o máximo de 250°F (121°C). A redução do filtrado de uma pasta, pela utilização de aditivos redutores de filtração, previne sua desidratação prematura, protege formações sensíveis a dano e gera reboco de menor espessura e baixíssima permeabilidade.

3.3.2.5 – *Tempo de espessamento*

O teste de consistometria ou de espessamento objetiva determinar o tempo em que uma pasta permanece bombeável sob as condições simuladas de pressão e temperatura do poço. O consistômetro HPHT Halliburton do Laboratório de Cimentação e Estimulação da Halliburton no RN expõe a pasta a temperaturas de até 315°C (600°F) e pressões de até 280 MPa (40 kpsi).

O teste de consistometria API Spec 10B [2000(b)] consiste em colocar a pasta em um copo rotativo, onde são mergulhadas palhetas ligadas a um potenciômetro. A resistência oferecida pelas palhetas ao movimento da pasta é convertida em unidades Bearden. Unidade Bearden (Bc) ou unidade de consistência (Uc) é uma medida adimensional da bombeabilidade ou consistência da pasta. Não há conversão direta entre Uc e as unidades de viscosidades usuais como Pa·s ou cP. O teste é concluído quando a consistência atinge 100 Uc, sendo o tempo correspondente denominado de tempo de espessamento. O tempo correspondente a 50 Uc é denominado de tempo de bombeabilidade da pasta.

É importante ressaltar que há diferenças entre as condições a que uma pasta é submetida no poço e as condições simuladas no teste. Nos testes de consistometria não ocorre desidratação da pasta por filtração e a pasta se encontra em agitação todo o tempo. As normas NBR 9829 [ABNT, 1993(e)] e NBR 9831 [ABNT, 1993(g)] estabelecem o método de determinação do tempo de espessamento de pastas de cimento destinadas à cimentação de poços petrolíferos, especificando um limite mínimo de 90 minutos e máximo de 120 minutos para pastas de fator água-cimento 44%, preparadas com cimento para poços de petróleo classe G puro.

3.3.3 – Caracterização de Pastas Geopoliméricas Curadas

As pastas geopoliméricas foram caracterizadas por análise térmica (TG e DTA), DRX, IV e MEV (nas mesmas condições descritas na seção 3.3.1) e por ressonância magnética (RMN) de silício (conforme procedimento descrito na seção 3.3.1.9). Adicionalmente, essas pastas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio, conforme descrito a seguir.

As pastas convencionais à base de cimento Portland (com e sem adição de látex) foram caracterizadas apenas através de ensaios mecânicos, para preservar cláusulas de sigilo industrial do fornecedor, pois as formulações são utilizadas comercialmente.

A seguir são descritas as metodologias para as caracterizações adicionais feitas para as pastas geopoliméricas.

3.3.3.1 – *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

O calor específico das amostras, a partir da obtenção de entalpias de ligação, foi estimado submetendo-as à razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\times\text{min}^{-1}$, em N_2 até 550°C e utilizando-se um calorímetro DSC modelo 60 da Shimadzu, pertencente ao Centro de Tecnologia do Gás do RN.

3.3.3.2 – *Análise termomecânica (TMA)*

A deformação linear com o aumento de temperatura das pastas geopoliméricas foi avaliada, submetendo-as à razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\times\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar até 610°C e utilizando-se um analisador termomecânico 50H da Shimadzu, pertencente ao Centro de Tecnologia do Gás do RN.

3.3.3.3 – *Ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio*

Mediu-se os tempos de relaxação *spin*-rede através da técnica de inversão-recuperação, utilizando o equipamento Maran Ultra 23 MHz (Oxford Instruments, UK). As amostras foram previamente maceradas e moídas em peneira de 200# com malha de abertura de $75\text{ }\mu\text{m}$ e secas em estufa a 60°C antes dos ensaios. A temperatura de análise foi de 27°C . Cada análise foi feita em triplicata, totalizando uma hora de análise por amostra.

3.3.4 – Ensaio Mecânicos

3.3.4.1 – *Moldagem e cura de corpos de prova*

As pastas frescas convencionais e geopoliméricas propostas foram moldadas em moldes cilíndricos com diâmetro de 5 cm e comprimento de 10 cm e (para pastas geopoliméricas) isoladas com filme plástico para prevenir ou pelo menos minimizar a retração por secagem durante a cura [TAVARES, 2004].

Posteriormente, ambas as pastas foram curadas por 14 dias em câmara úmida a 49°C (120°F).

As pastas geopoliméricas propostas foram curadas adicionalmente em autoclave Chandler modelo 7370 do Laboratório de Estruturas da UFRJ por 48h a 49°C (120°F) e 10 MPa. A pressão de cura utilizada corresponde à coluna hidrostática de uma pasta convencional posicionada no anular do poço modelo descrito neste trabalho. Esta cura foi feita para comparar o comportamento mecânico da matriz geopolimérica, preparada a partir de metacaulim, quando curada com e sem a presença de pressão, para comparar com as observações de DAVIDOVITS [1991], o qual advertiu para a possibilidade de cristalização e formação de zeólitas a pressões e temperaturas elevadas, mas comparáveis com as utilizadas aqui.

3.3.4.2 – Condições de realização dos ensaios

Empregaram-se os procedimentos de determinação da resistência à compressão uniaxial ABNT NBR 5739 [2007], resistência à compressão triaxial ASTM D 2664-04 [2000] e resistência à tração indireta por compressão diametral ABNT NBR 7222 [1994].

As configurações adotadas para cada ensaio estão ilustradas na Figura 23. Os testes foram executados utilizando sensores tipo *LVDT* para todas as células de cargas dos equipamentos, de modo a garantir que os corpos-de-prova estariam alinhados em relação ao eixo de aplicação da carga durante os ensaios, com exceção do ensaio de tração por compressão diametral. Todos os corpos de prova foram previamente faceados por polimento, de modo a obter faces uniformes e paralelas. Utilizou-se também em alguns corpos-de-prova medidores de deformação (*strain gages*) tipo KFG-10-120-C1-11 da Kyowa de 10 mm de comprimento e resistência de $119,8 \, \Omega \pm 0,2 \, \Omega$, para registrar as deformações axial e lateral dos corpos-de-prova e permitir o cálculo do coeficiente de Poisson. Em parte dos corpos, empregaram-se os medidores apenas para medir a deformação lateral, comparando-se com a deformação axial medida pelos sensores de deformação tipo *LVDT*.



(a) Resistência à compressão uniaxial



(b) Resistência à compressão triaxial



(c) Resistência à tração por compressão diametral

Figura 23 – Configurações adotadas nos ensaios mecânicos.

Para os ensaios de compressão uniaxial foram moldados 3 corpos de prova em média por formulação. O ensaio foi executado com velocidade de carregamento de 0,1 mm/min em uma máquina de ensaios universal Shimadzu modelo UH-F1000kNI, com capacidade de 1000 kN.

O ensaio de compressão triaxial foi executado em 3 patamares de pressão distintos: 2, 6 e 10 MPa, moldando-se 3 corpos de prova para cada pressão. Os ensaios foram executados aplicando-se uma velocidade de carregamento de 0,1 mm/min em uma máquina de ensaios Wykeham Farrance com capacidade de 200 kN e cela de pressão com capacidade de 12 MPa. Apesar da cela de pressão permitir o uso de *strain gages*, não foram feitas medidas diretas de deformação durante os ensaios triaxiais. Foi registrado apenas o deslocamento do pistão de aplicação de carga através de um LVDT. Por este motivo, não foi feita análise quantitativa das deformações e do módulo de elasticidade sob pressão confinante.

Já o ensaio de tração por compressão diametral foi executado moldando-se em média 4 corpos de prova por formulação, pois a variabilidade dos resultados desse ensaio é maior. O ensaio foi executado com velocidade de carregamento de 0,8 mm/min em uma máquina de ensaios universal Shimadzu modelo UH-F1000kNI, com capacidade de 1000 kN.

3.3.5 – Modelo do Empacotamento Compressível (MEC)

3.3.5.1 - Definição

O modelo de empacotamento compressível (MEC) é um modelo matemático que descreve a capacidade de partículas sólidas de formato aleatório ocuparem o recipiente no qual se encontram, dada uma energia de compactação e suas proporções mútuas. As partículas são caracterizadas por seus diâmetros médios e por sua capacidade de preenchimento quando isoladas e compactadas [DE LARRARD, 2000].

O MEC permite determinar as características da mistura a partir das características dos materiais constituintes, permitindo fazer simulações e otimizações de misturas, economizando experimentos e permitindo explicar resultados de experimentos já realizados. O modelo foi testado em concretos, argamassas e pastas de cimento [DE LARRARD, 2000; FORMAGINI, 2005].

3.3.5.2 – Resumo do método e simplificações

Em sua formulação fundamental, o MEC trata de uma mistura idealizada de classes de materiais, onde cada classe i é caracterizada pelo seu diâmetro médio d_i e por sua compacidade virtual β_i , a qual é definida como a compacidade da classe de material quando encontrada isoladamente.

Partindo de um volume unitário ocupado apenas por partículas da classe i , pode-se aproximar o efeito da adição progressiva de partículas de outras classes através da seguinte da Equação (15):

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} y_j} \quad (15)$$

Onde γ_i é a compacidade virtual da mistura quando a classe i é dominante, a_{ij} é um coeficiente de interação entre as classes i e j , e y_j é a fração volumétrica da classe j . Os coeficientes de interação representam vários efeitos, por exemplo o simples preenchimento dos espaços vazios e o afrouxamento dos grãos de uma classe pela outra.

A classe dominante é aquela que determina a compacidade virtual da mistura como um todo, não obrigatoriamente aquela de maior fração volumétrica. O MEC define a classe dominante como aquela cuja compacidade virtual γ_i é

mínima, determinando a compacidade de toda a mistura (γ), definida pela Equação (16).

$$\gamma = \min \gamma_i \quad (16)$$

Quando temos uma mistura de diversos materiais, cada material contribui com um número de classes de diâmetros. Por exemplo, se tomarmos cada faixa medida em um granulômetro (seção 3.3.1.2) como uma classe, podemos ter dezenas de classes para cada material. A fração volumétrica de uma classe, por exemplo metacaulim com $d_{\text{méd}} = 10 \mu\text{m}$, é o produto da fração volumétrica do metacaulim na mistura (f_{meta}) pela fração volumétrica da classe de $10 \mu\text{m}$ dentro do metacaulim. Este último valor é uma constante a ser determinada no ensaio granulométrico, enquanto f_{meta} é uma propriedade da mistura como um todo. Denotando por f_k as frações volumétricas dos materiais e por Y_{ik} a fração (constante) da classe i no material k , tem-se:

$$y_i = \sum_k Y_{ik} f_k \quad (17)$$

Substituindo a Equação (17) de volta na Equação (15), pode-se escrever a Equação (18):

$$\gamma_i = \frac{\Phi_m^*}{1 - \sum_{k \neq m} b_{ik} f_k} \quad (18)$$

Onde os coeficientes b_{ik} poderiam ser calculados a partir dos coeficiente originais e da composição dos materiais. Esta equação é escrita em função da compacidade máxima (Φ_m^*) de um dos materiais, a qual é obtida diretamente quando $f_m = 1$.

A principal simplificação empregada neste trabalho é a de considerar que tem-se uma classe sempre dominante, de tal forma que a compacidade da mistura é sempre dada pela Equação (19). Em particular, utiliza-se a expressão matematicamente equivalente:

$$\frac{1}{\Phi^*} = \frac{1}{\Phi_m^*} - \sum_{k \neq m} b_k f_k \quad (19)$$

Tomando como base esta expressão, é possível determinar experimentalmente os coeficientes b_k e com isto prever a compacidade de misturas quando o material m tem fração próxima à unidade.

A segunda simplificação importante consiste em se estender o emprego da Equação (19) para o caso de misturas reais. Neste caso, a energia de compactação é sempre finita, fazendo com que a compacidade real seja inferior à compacidade ideal calculada acima. Como os parâmetros (Φ_m e b_k) são determinados experimentalmente (ou seja, no caso real), a simplificação não é tão grosseira, pois parte dos efeitos é incorporada aos parâmetros. Aproxima-se assim a complexa interação não-linear do caso real por uma interação linear análoga à do caso ideal. Esta aproximação é melhor no limite de pequenas adições de sólidos, como nos casos considerados nesta tese.

3.3.5.3 – Aplicações e predição da reologia

Diversas propriedades da pasta podem ser estimadas através de modelos analíticos e fórmulas empíricas, onde o principal parâmetro é a compacidade. Entre elas tem-se tensão de escoamento; viscosidade plástica; resistência à compressão; resistência à tração e módulo de elasticidade.

A mistura ótima para uma pasta maximiza a compacidade dos sólidos. Esta mistura proporciona uma maior fluidez para uma dada dosagem de água, cimento e dispersante, além de reduzir a demanda de água e aumentar a resistência devido ao menor fator água/cimento.

Segundo DE LARRARD [2000], há uma relação direta entre a viscosidade plástica e a concentração de sólidos normalizada (Φ/Φ^*) de uma suspensão sólida. A concentração de sólidos é obtida a partir da fração volumétrica de sólidos na pasta, definida pela Equação (20):

$$\Phi = \frac{V_{\text{sólidos}}}{V_{\text{pasta}}} \quad (20)$$

e da compacidade máxima Φ^* dos materiais sólidos, a qual é definida como o valor de Φ quando a pasta contém exatamente a quantidade de água necessária para preencher os vazios entre os sólidos, conforme ilustrado pela Figura 24. Desta forma, o volume normalizado Φ/Φ^* varia de 0 (quando não há sólidos) a 1 quando os grãos encontram-se totalmente compactados. A grosso modo, quanto menor o volume normalizado maior deve ser a fluidez e menor deve ser a viscosidade plástica da pasta.

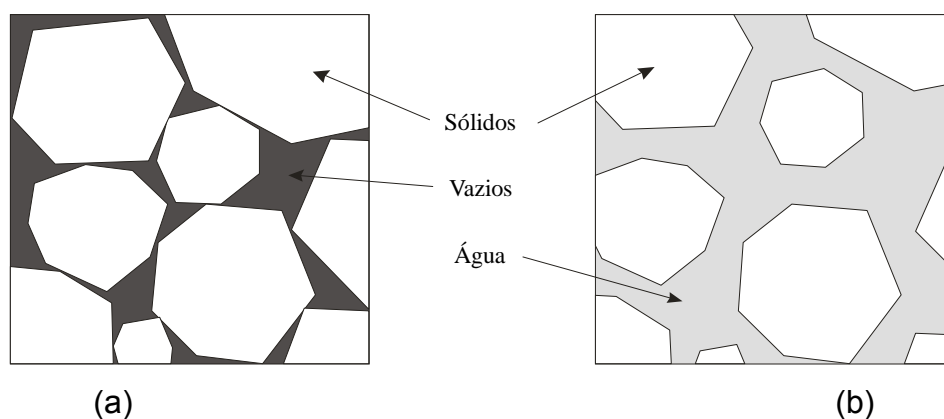


Figura 24 – Esquema ilustrativo dos conceitos de compactidade máxima (Φ^*) e fração de sólidos (Φ). (a) Mistura seca onde é determinado Φ^* e (b) Pasta onde se determina Φ .

3.3.6 – Simulação do Problema de Injeção de Vapor

3.3.6.1 – Descrição do Método

A simulação de um poço modelo sujeito à injeção de vapor foi efetuada utilizando um pacote de simulação, desenvolvido pela Halliburton Serviços Ltda. Este pacote utiliza o simulador de elementos finitos DIANA para resolver tanto o problema de propagação de calor durante a injeção de vapor quanto o problema de mecânica dos sólidos envolvendo revestimento, bainha cimentante e formação [BOSMA, 1999; RAVI, 2002(a)].

A simulação desse aplicativo consiste em sucessivas fases de análise de fluxo de calor, seguidas de fases de análise termomecânica. Cada fase corresponde a diversas etapas de carregamento, simulando os diversos eventos da vida útil do poço, desde a perfuração até a injeção de vapor. Utiliza-se uma malha bidimensional que considera um revestimento de aço posicionado excentricamente em relação ao poço aberto (Figura 25). Embora a simulação seja bidimensional, podem ser selecionados diferentes pontos de análise ao longo do comprimento do poço, os quais são simulados individualmente.

Utilizam-se dois modelos de materiais: o aço é modelado como um material elasto-plástico com endurecimento e critério de escoamento de von Mises; enquanto a bainha cimentante e a formação são modelados como materiais elasto-plásticos com critério de escoamento de Mohr-Coulomb para o cisalhamento e elasto-frágeis com fissura coesiva para a tração.

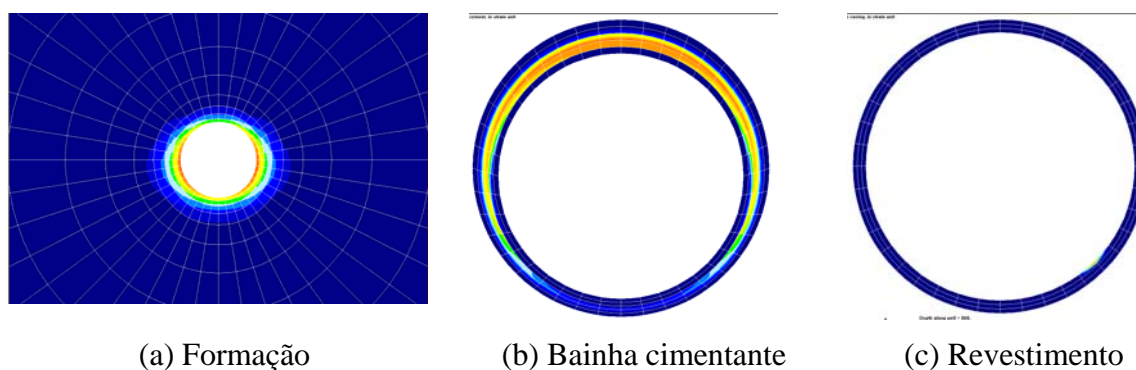


Figura 25 – Malhas típicas empregadas pelo simulador, de fora (formação) para dentro (revestimento). As cores denotam dano ao material previsto pela simulação, sendo azul = intacto e vermelho = máximo dano.

O resultado da simulador é pós-processado pelo próprio pacote, gerando um breve relatório com o estado de cada material (intacto ou com falha) após cada etapa da simulação. Também é informada a capacidade restante de cada material, variando de 100% (intacto) a 0% (sofreu falha). Detalhes da falha de cada material podem ser visualizados através de gráficos de integridade versus tempo e de gráficos de integridade na própria malha de elementos finitos. O relatório inclui eventuais deformações plásticas e aberturas de fissura.

3.3.6.2 – Dados de entrada

Os dados de entrada empregados na simulação encontram-se na Tabela 5 (para formação e revestimento) e na Tabela 6 (para as pastas). Os dados da Tabela 6 foram informados na sua maioria por Bezerra (informação verbal⁶) e Souto Filho (informação verbal⁷).

⁶ BEZERRA, Marcos Túlio A.; Petrobras UN-RN/CE, 2008.

⁷ SOUTO FILHO, João de Deus; Petrobras UN-RN/CE, 2009.

Tabela 5 – Dados da formação e revestimento para simulação.

DADOS	VALOR	UNIDADE	FONTE
Geometria			
Diâmetro do poço aberto	0,2223	m	UN-RNCE
Profundidade	350	m	UN-RNCE
Topo da zona de interesse	252	m	UN-RNCE
Base da zona de interesse	272	m	UN-RNCE
Formações			
<i>Superior (Carbonato)</i>			
Topo	0	m	UN-RNCE
Base	197	m	UN-RNCE
Pressão de poros	1055	kg/m ³	UN-RNCE
<i>Alvo Produtora (Arenito)</i>			
Topo	197	m	UN-RNCE
Base	582	m	UN-RNCE
Pressão de poros	1055	kg/m ³	UN-RNCE
Geopressões e temperaturas			
Temperatura na superfície	26,7	°C	UN-RNCE
Gradiente geotérmico	4,2	°C/100 m	UN-RNCE
Tensão vertical (sobrecarga)	2310	kg/m ³	[ROCHA, 2007]
Máxima tensão horizontal relativa	0,69		UN-RNCE
Mínima tensão horizontal relativa	0,60		UN-RNCE
Propriedades das rochas			
<i>Superior (Carbonato)</i>			
Módulo de Young	45,00	GPa	Halliburton
Coeficiente de Poisson	0,2		Halliburton
Calor específico	2000	kJ/m ³ °C	Halliburton
Condutividade térmica	2,40	W/m °C	Halliburton
Expansão térmica	0,8x10 ⁻⁵	1/°C	Halliburton
Densidade	2560	kg/m ³	Halliburton
<i>Alvo Produtora (Arenito)</i>			
Módulo de Young	11,45	GPa	UN-RNCE
Coeficiente de Poisson	0,32		UN-RNCE
Calor específico	2788	kJ/m ³ °C	UN-RNCE
Condutividade térmica	1,59	W/m °C	UN-RNCE
Expansão térmica	1,0x10 ⁻⁵	1/°C	UN-RNCE
Coesão	8,96	MPa	UN-RNCE
Ângulo de fricção	30	graus	UN-RNCE
Densidade	2220	kg/m ³	UN-RNCE
Revestimento			
Excentricidade	30	%	Halliburton
Diâmetro externo	0,1778	m	API Spec 5L
Diâmetro interno	0,1617	m	API Spec 5L
Módulo de Young	200	GPa	API Spec 5L
Coeficiente de Poisson	0,30		Halliburton
Calor específico	4000	kJ/m ³ °C	Halliburton
Condutividade térmica	15,0	W/m °C	Halliburton
Expansão térmica	1,16x10 ⁻⁵	1/°C	Halliburton
Grau do aço	K-55		API Spec 5L
Limite de escoamento	517	MPa	API Spec 5L
Peso linear	34,22	kg/m	API Spec 5L

Tabela 6 – Dados das pastas utilizadas na simulação.

Dados deste trabalho	Unidade	P0	P1	P2	P3	P4	P5
Módulo de Young	GPa	15,4	7,0	6,8	3,50	5,03	5,07
Coeficiente de Poisson		0,20 ⁽¹⁾	0,23	0,20	0,20	0,21	0,19
Coesão	MPa	12,30	8,17	5,86	7,33	13,3	13,3
Ângulo de atrito	graus	14,01	2,05	20,73	22,1	20,5	20,8
Resistência à tração	MPa	5,03	2,37	2,06	1,26	1,51	2,30
Dados da literatura							
Energia de fratura	J/m ²	69	69	69	235	195	940
Calor específico	MJ/m ³ °C	4,0	4,0	4,0	1,75	1,75	1,75
Condutividade térmica	W/m °C	0,75	0,7	0,7	0,3	0,3	0,3
Expansão térmica	1/°C	1,1e-5	1,65e-5	1,38e-5	4,0e-6	4,0e-6	4,0e-6
Retração química	%	0,5	0,5	0,5	0,05	0,05	0,05
Calor de hidratação	MJ/m ³	100	100	100	-	-	-
Fonte dos dados		(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)

Fontes: (1) Halliburton; (2) [DAVIDOVITS, 1991; GÉOPOLIMÈRE, 2002].