



QUALIFICAÇÃO DE SISTEMAS PARA OPERAÇÕES DE TAMPONAMENTO EM ABANDONO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Ingrid Ezechiello da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Rio de Janeiro
Março de 2019

QUALIFICAÇÃO DE SISTEMAS PARA OPERAÇÕES DE TAMPONAMENTO
EM ABANDONO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Ingrid Ezechiello da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
CIVIL.

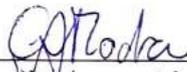
Examinada por:



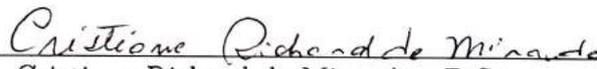
Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.



Prof. Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado Balthar, D.Sc.



Prof. Camila Aparecida Abelha Rocha, D.Sc.



Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2019

Silva, Ingrid Ezechiello da

Qualificação de sistemas para operações de tamponamento em abandono de poços de petróleo/Ingrid Ezechiello da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XX, 182 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Civil, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 166 – 171.

1. Cimentação. 2. Abandono. 3. Poços. I. Toledo Filho, Romildo Dias. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

*Nós somos aquilo que fazemos
repetidamente. Excelência,
então, não é um modo de agir,
mas um hábito. Will Durant*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por me presentear com pais que sempre se esforçaram para proporcionar a mim e minhas irmãs uma educação de qualidade. Agradeço a minha família por todo amor e apoio que tenho recebido durante toda a minha vida. Pai, mãe, Michele e Gisele, obrigada por me ensinarem a ser uma pessoa melhor e saber valorizar o que realmente é importante nessa vida.

Agradeço ao meu esposo, Pedro, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando nos momentos de desgaste e cansaço.

Agradeço ao meu filho Arthur que me presenteia todos os dias com sua alegria e seu carinho. Obrigada por ser o melhor filho do mundo.

Agradeço aos meus amigos do NUMATS por colaborarem para a conclusão deste trabalho. Ao professor Romildo Toledo por sua orientação. À Vivian Louback pela paciência, dedicação e discussões nas diversas reuniões ocorridas no andamento do trabalho. À Bruna Luiza, Adailton, Liuski e a todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização dos ensaios deste trabalho.

Agradeço a Antonieta e Josimar do Centro de Tecnologia mineral (CETEM) pelo auxílio na realização dos ensaios de DRX e MEV.

Agradeço à Petrobras por possibilitar a realização deste trabalho, ao Gilson Campos, Cristina Aiex Simão, Cristiane Richard, Gabriella Sá Cavalcante, Robert Lucien e a todos os técnicos do CENPES.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

QUALIFICAÇÃO DE SISTEMAS PARA OPERAÇÕES DE TAMPONAMENTO EM ABANDONO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Ingrid Ezechiello da Silva

Março/2019

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Programa: Engenharia Civil

O presente trabalho tem por objetivo qualificar os sistemas de tamponamento para abandono de poços utilizando a metodologia proposta pela OIL & GAS UK (2015). Foram estudadas quatro pastas de cimento Portland classe G e um sistema de resina epóxi. As pastas convencional, expansível e expansível e flexível foram estudadas para a utilização em cenários de operações de abandono de poços through-tubing com flexitubo. O compósito de cimento Portland classe G com resina epóxi o sistema apenas com resina epóxi foram avaliados para atualização em operações de tamponamento convencional. Esta pesquisa foi dividida em duas etapas.

Na primeira etapa foi realizada a Caracterização dos sistemas. Foram realizados ensaios de determinação das propriedades reológicas, filtrado, fluido, livre, sedimentação estática, tempo de espessamento, determinação da resistência à compressão por pulso ultrassônico, aderência, retração/expansão e calorimetria isotérmica.

A segunda etapa consistiu em avaliar a integridade dos sistemas a médio prazo submetendo as amostras às condições de temperatura simuladas do poço e em contato com o fluido de completação. O processo de envelhecimento foi realizado por 60 dias com as amostras imersas em solução de salmoura em banho térmico na temperatura estática de fundo do poço (BHST).

Os sistemas tamponantes foram avaliados quanto às propriedades mecânicas, físicas, térmicas e de variação dimensional antes e após o processo de envelhecimento.

Finalmente, com o auxílio das técnicas de difração de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, foi avaliada a influência da solução salina na degradação do cimento Portland e da resina epóxi durante o processo de envelhecimento.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

QUALIFICATION OF PLUGGING SYSTEMS FOR THE ABANDONMENT OF OIL AND GAS WELLS

Ingrid Ezechiello da Silva

March/2019

Advisor: Romildo Dias Toledo Filho

Department: Civil Engineering

The main objective of this work is to qualify the plugging systems for the abandonment of wells according to the Oil & Gas Guidelines. Four class G portland cement pastes and an epoxy resin system were studied. The conventional, expandable and expandable and flexible pastes were studied to be used in scenarios of coiled tubing abandonment wells operations. The composite of class G portland cement with resin and the resin only system were evaluated for conventional plugging operations.

This research was divided into two stages. In the first stage the characterization of the systems was performed. The tests were carried out to determine the rheological properties of the pastes, fluid loss, free fluid, static sedimentation, thickening time, development of compressive strength with ultrasonic pulse, adhesion, shrinkage / expansion and isothermal calorimetry.

The second step consisted in evaluating the medium term integrity of the systems under bottom-hole temperature simulated and in contact with well completion fluid. The ageing process was carried out for 60 days with the samples immersed in thermal bath at the bottom-hole static temperature of the well (BHST). Mechanical, physical, thermal and dimensional variation were evaluated for plugging systems before and after the ageing process.

Finally, the influence of the brine solution on the degradation of the Portland cement matrix and resin, during the aging process, was evaluated supported by X-ray, thermogravimetric and scanning electron microscopy.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xviii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo Geral	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
1.3 Organização do Trabalho	6
2 Revisão da Literatura	8
2.1 Cimento	8
2.1.1 Hidratação do Cimento	8
2.1.2 Aditivos	16
2.2 Cimentação Primária	20
2.3 Cimentação Secundária	22
2.3.1 Recimentação	22
2.3.2 <i>Squeeze</i>	22
2.4 Tamponamento de poços	23
2.4.1 Tampão Balanceado	23
2.4.2 Tampão por Injeção Direta	24
2.4.3 Dump Bailer	24
2.4.4 Flexitubo em operações <i>Through-tubing</i> (TT)	24
2.5 Regulamentos e Diretrizes	26
2.5.1 Aspectos Gerais	26
2.5.2 API (American Petroleum Institute)	28
2.5.3 NORSOK STANDARD D-010	30
2.5.4 Oil&Gas - Guidelines for the Suspension and Abandonment of Wells	32

2.5.5	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)	35
2.5.6	Oil&Gas - Guidelines on Qualification of Materials for the Suspension and Abandonment of Wells	37
2.6	Procedimentos e Resultados Experimentais	42
3	Metodologia e Procedimentos Experimentais	55
3.1	Seleção dos Sistemas Estudados	55
3.1.1	Abandono through-tubing (TT) com flexitubo	55
3.1.2	Abandono Convencional	60
3.2	Metodologia	64
3.3	Procedimentos Experimentais	69
3.3.1	Caracterização dos Sistemas Tamponantes	69
3.3.2	Preparo, moldagem dos corpos de prova e cura das pastas	85
3.3.3	Estudo da Influência do Envelhecimento das amostras	90
4	Resultados e Discussões	102
4.1	Caracterização dos sistemas tamponantes	102
4.1.1	Reologia	102
4.1.2	Filtrado	104
4.1.3	Fluido Livre	106
4.1.4	Sedimentação Estática	106
4.1.5	Tempo de Espessamento (TE) e Tempo de Bombeabilidade (TB)	107
4.1.6	Resistência à Compressão Não-Destrutivo	109
4.1.7	Aderência	110
4.1.8	Retração e Expansão	112
4.1.9	Calorimetria Isotérmica	113
4.2	Estudo da Influência do Envelhecimento nas Propriedades Físicas e Térmicas	116
4.2.1	Propriedades Físicas (Permeabilidade à gás)	116
4.2.2	Propriedades térmicas (Expansão Térmica Diferencial)	118
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	121
4.3	Estudo da Influência do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais	123
4.3.1	Pasta Convencional (P72)	123
4.3.2	Pasta Expansível (P73)	131
4.3.3	Pasta Flexível e Expansível (P82)	140
4.3.4	Pasta de Cimento com Resina(P75)	149
4.3.5	Sistema de Resina Epóxi (P76)	157

5	Conclusões	163
	Referências Bibliográficas	166
A	Anexos	172
A.1	Curvas tensão x deformação dos ensaios de compressão axial	172
A.2	UCA	177

Lista de Figuras

1.1	Ilustração da cimentação primária nos anulares entre revestimentos e formação	2
2.1	Termograma da hidratação de um grão de alita (BULLARD <i>et al.</i> , 2011)	10
2.2	Curva calorimétrica da hidratação de uma pasta de cimento Portland.	12
2.3	Modelo de ataque de soluções de magnésio em materiais cimentícios (DE SOUZA, 2006).	15
2.4	DTG da Portlandita, CH; brucita, MH, carbonato de magnésio e calcita SCRIVENER <i>et al.</i> (2016).	16
2.5	Falhas comuns na cimentação THOMAS (2001)	21
2.6	Esquemático de uma operação com squeeze (COSTA, 2004).	23
2.7	Regiões onde estão ocorrendo campanhas de abandono permanente de poços (LEESON, 2015).	26
2.8	Estimativa da produção final dos campos da Noruega NORWEGIAN PETROLEUM.	27
2.9	Esquema de abandono permanente de poços (API Bulletin E3, 2018).	29
2.10	Exemplo de barreiras de segurança em abandono de poço (NORSOK STANDARD-D010, 2012).	30
2.11	Direções de fluxo que devem ser evitados por um elemento de barreira de segurança (NORSOK STANDARD-D010, 2012).	32
2.12	Envelope de barreiras de segurança para operação de abandono permanente (OIL & GAS UK, 2012)	33
2.13	Esquema simplificado do abandono de um poço (OIL & GAS UK, 2012).	34
2.14	Esquema de um CSB permanente mostrando a restauração da formação selante (IBP, 2017).	36
2.15	Exemplo de abandono through-tubing (IBP, 2017).	36
2.16	Plano de trabalho para qualificação de material Tipo A (OIL & GAS UK, 2015).	41

2.17	Requisitos físicos para cimento Portland – classe G e CPP – classe especial (ABNT NBR 9831, 2006).	42
2.18	Impacto do MgO e CaO na expansão de pastas de cimento (MAZURK <i>et al.</i> , 2017)	48
2.19	Módulos de elasticidades das pastas flexíveis após envelhecimento (SCHLUMBERGER)	49
2.20	Curva DTG da resina pura com e sem endurecedor (BALDISSERA <i>et al.</i> , 2017)	50
2.21	Curva DTG do compósito cimento com resina com endurecedor (a) e sem endurecedor (b) (BALDISSERA <i>et al.</i> , 2017)	51
2.22	Influência da temperatura na taxa de degradação da resina	52
2.23	Microscopia eletrônica de varredura da pasta de cimento com 20% de resina epóxi (HALLIBURTON, 2015)	54
3.1	Ilustração de formação de microanular (WU <i>et al.</i> , 2014).	57
3.2	Influência do módulo de <i>Young</i> e expansão linear da pasta na vedação de microanulares (SCHLUMBERGER, 2012).	59
3.3	Fluxograma dos ensaios de caracterização dos sistemas estudados para abandono de poços	66
3.4	Fluxograma da metodologia utilizada para o estudo de envelhecimento das amostras endurecidas	67
3.5	Tipos de Fluidos (PROCELAB, 2014).	70
3.6	Viscosímetro padrão FANN.	73
3.7	Viscosímetro FYSA.	74
3.8	Tudo decantador bi-partido para ensaios de sedimentação (PROCELAB, 2014).	77
3.9	Moldagem dos corpos de prova para o ensaio de estabilidade.	77
3.10	Ilustração esquemática da pesagem de uma seção imersa suspensa pelo fio.	78
3.11	Consistômetro Pressurizado	79
3.12	Ultrasonic Cement Analyzer (UCA)	80
3.13	Partes dos moldes para o ensaio de aderência (PROCELAB, 2014).	81
3.14	Ilustração do ensaio de aderência na prensa hidráulica (PROCELAB, 2014).	81
3.15	Célula de teste para o ensaio de retração e expansão	83
3.16	Medição da célula de teste (ISO 10426-5, 2004)	83
3.17	Curva típica de um ensaio de calorimetria isotérmica com os estágios de hidratação de uma pastas de cimento (ROCHA, 2015).	84

3.18	Ensaio de calorimetria isotérmica: (a) Preenchimento da ampola com a pasta; (b) Selagem da ampola; (c) Amostra pronta para ser inserida no equipamento; (d) Colocação da ampola no equipamento.	85
3.19	Misturador <i>Waring Blendor</i> da <i>Chandler</i>	87
3.20	Moldagem dos corpos de prova 5 cm x 15 cm	87
3.21	Cura dos Corpos de prova em banho térmico (CENPES) à temperatura de 174 °F (79 °C)	88
3.22	Homogeneização do sistema de resina epóxi no misturador	89
3.23	Preenchimento dos moldes 5 cm x 15 cm o sistema de resina epóxi	89
3.24	Volume de sistema de resina a ser adicionada à pasta final e parte da pasta base descartada	90
3.25	Prensa Shimadzu para ensaios de compressão uniaxial	92
3.26	(a) Prensa Shimadzu para ensaios de compressão, (b) Ensaio do Corpo de prova	93
3.27	Ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica. (a) Equipamento de teste; (b) Amostra prismática no interior do equipamento.	95
3.28	Pulverizador de amostras	96
3.29	Quarteador de amostras	97
3.30	Curva de TG de uma pasta de cimento com fator a/c = 0,50, curada a 25°C por 14 meses (TAYLOR, 1997).	99
3.31	Equipamento utilizado para recobrir as amostras com ouro (BAL-TEC SCD 005)	101
3.32	Amostras recobertas com ouro	101
4.1	Filtrado da pasta P75 indicando a presença de resina na base e topo da proveta	105
4.2	Gráficos obtidos no UCA para determinação da resistência à compressão no tempo das pastas P72, P73, P82 e P75.	109
4.3	Calor total acumulado das pastas de cimento em função do tempo de hidratação.	114
4.4	evolução do fluxo de calor das pastas de cimento em função do tempo de hidratação.	114
4.5	Coeficientes médios dos sistemas estudados antes e após o envelhecimento.	121
4.6	Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob compressão da pasta P72 (antes e após envelhecimento).	124
4.7	(a) Modo de ruptura da pasta convencional após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura da pasta convencional envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	125

4.8	Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração. (a) Antes do envelhecimento (P72B1), (b) Após envelhecimento (P72B2).	125
4.9	Difratogramas das amostras P72 antes do envelhecimento (P72B1) e das amostras após o envelhecimento (P72B2).	126
4.10	Curva de TG e DTG das amostras da pasta 72 antes e após envelhecimento	128
4.11	(a) Morfologia da pasta P72B1, (b) Morfologia da pasta P72B2, (c) Cristais em formato de fitas da pasta P72B2 e (d) Placas de Portlandita sobre o grão não hidratado da pasta P72B2.	130
4.12	Espectro de EDS da região assinalada.	130
4.13	Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob compressão da pasta P73 (antes e após envelhecimento).	131
4.14	(a) Modo de ruptura da pasta expansível após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura da pasta expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	132
4.15	Deposição de sal na superfície dos corpos de prova da pasta expansível envelhecido em solução de salmoura por 60 dias	133
4.16	Microfissuras na superfície dos corpos de prova da pasta expansível (envelhecido em solução de salmoura por 60 dias) (a) e aspecto esfarelado após o ensaio de compressão uniaxial (b)	133
4.17	Modo de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração do sistema P73B2 (após o envelhecimento).	134
4.18	Difratogramas das amostras P73 antes do envelhecimento (P73B1) e das amostras após o envelhecimento (P73B2).	135
4.19	Curva de TG e DTG das amostras da pasta 73 antes e após envelhecimento	136
4.20	(a) Morfologia da pasta P73B1 com placas de etringita, fibras de C-S-H e agulhas de etringita, (b) Morfologia da pasta P73B2 com formação de brucita, (c) Placas de Portlandita contornada por fibras de C-S-H da pasta P73B2 e (d) Aspecto mais denso na morfologia da pasta envelhecida, (e) Monossulfoaluminato de cálcio em formato de rosa da pasta P73B2 (f) Imagem da etringita aproximada.	139
4.21	(a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta flexível, (b) Resistência à compressão da pasta flexível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	141
4.22	Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob compressão da pasta P82 (antes e após envelhecimento).	142

4.23	Microfissuras na superfície dos corpos de prova da pasta expansível (envelhecido em solução de salmoura por 60 dias) (a) e aspecto esfarelado após o ensaio de compressão uniaxial (b)	143
4.24	Modo de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração do sistema P82B1 (antes do envelhecimento).	143
4.25	Difratogramas das amostras P82 antes do envelhecimento curadas por 14 dias em banho térmico e das amostras após o envelhecimento por 60 dias em solução de salmoura a 66°C	145
4.26	Curva de TG e DTG das amostras da pasta 82 antes e após envelhecimento	147
4.27	(a) e (b) Morfologia da pasta P82B1; (c) e (d) Possível óxido de cálcio magnésio; (c) e (d).	148
4.28	(a) Morfologia da pasta P82B2; (b) C-S-H no interior do poro; (c) aproximação da imagem dos elementos cinza escuro presentes na matriz de cimento e sua respectiva análise de EDS em (e); (d) Presença de C-S-H na amostra envelhecida com sua análise de EDS em (d). . .	149
4.29	(a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta de resina com cimento, (b) Resistência à compressão da pasta de resina com cimento envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	150
4.30	Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob compressão da pasta P75 (antes e após envelhecimento).	151
4.31	Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração da pasta P75B1 (sem envelhecimento).	151
4.32	Difratogramas das amostras P75 antes do envelhecimento curadas por 14 dias em banho térmico e das amostras após o envelhecimento por 60 dias em solução de salmoura a 66°C.	153
4.33	Curva de TG e DTG das amostras da pasta 75 antes e após envelhecimento	155
4.34	(a) Morfologia da pasta P75B1; (b) Morfologia da pasta P75B1; (c) Grão de Resina esférica inserida na matriz pasta P75B1; (d) Portlandita no interior de um poro rodeada por "floresta" de fibras de $C - S - H$ e etringita.	156
4.35	Morfologia da pasta P75B2, (b) Morfologia da pasta P75B2, (c) Sílica, resina e placas de portlandita e (d) Grão de sílica da pasta P75B2. . .	157
4.36	(a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta de resina, (b) Resistência à compressão da pasta de resina envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	158

4.37 (a) Modo de ruptura do sistema de resina epóxi após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura do sistema de resina epóxi envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	159
4.38 Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração. (a) P76B1, (b) P76B2.	159
4.39 Difractogramas das amostras P76 antes do envelhecimento (P76B1) e das amostras após o envelhecimento (P76B2).	160
4.40 Curva de TG e DTG das amostras da pasta 76 antes e após envelhe- cimento	161
4.41 (a) Morfologia da pasta P76B1; (b) Morfologia da pasta P76B2; (c) EDS da do sistema P76B1 e (d)EDS da do sistema P76B2.	162
4.42 (a) Cristal de NaCl e a sua respectiva análise por EDS.	162
A.1 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta convencional	172
A.2 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta convencional envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	173
A.3 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta expansível	173
A.4 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias . .	174
A.5 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta flexível e expansível	174
A.6 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta flexível e expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	175
A.7 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta de cimento com resina	175
A.8 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta de cimento com resina envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	176
A.9 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão do sistema com resina	176
A.10 Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão do sistema com resina epóxi envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias	177
A.11 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 1	177

A.12 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 2	178
A.13 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 3	178
A.14 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P73 . . .	179
A.15 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 1	179
A.16 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 2	180
A.17 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 3	180
A.18 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75- amostra 1	181
A.19 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75 - amostra 2	181
A.20 Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75 - amostra 3	182

Lista de Tabelas

2.1	Composição Mineralógica do Clínquer de Cimento Portland.	9
2.2	Composição dos principais produtos hidratados.	9
2.3	Diretrizes nacionais e internacionais para operações de abandono de poços.	28
2.4	Tipos de barreira de segurança NORSOK STANDARD-D010 (2012).	31
2.5	Tipos de materiais tamponantes (OIL & GAS UK, 2015)	39
2.6	Propriedades das pastas estudadas (JAMES <i>et al.</i> , 2010)	46
2.7	Leituras reológicas da resina epóxi (AL-YAMI <i>et al.</i> , 2018b).	52
2.8	Propriedades mecânicas das pastas curadas à 168°F e 3000 psi AL-YAMI <i>et al.</i> (2018b)	53
3.1	Rampa temperatura e pressão para a colocação da pasta	56
3.2	Rampa temperatura e pressão para cura da pasta	56
3.3	Dosagem da Pasta Convencional.	57
3.4	Dosagem da Pasta Expansível.	58
3.5	Composição dos sólidos da mistura (<i>Blend</i>).	60
3.6	Dosagem da Pasta Flexível e Expansível.	60
3.7	Rampa temperatura e pressão para a colocação da pasta	61
3.8	Rampa temperatura e pressão para cura da pasta	61
3.9	Composição do sistema de resina.	63
3.10	Dosagem da Pasta de cimento com resina.	64
3.11	Rampa de temperatura para determinação dos parâmetros reológicos a 153°F (67°C).	72
3.12	Rampa de temperatura para determinação dos parâmetros reológicos a 120°F (49°C).	72
3.13	Rampa de temperatura para o condicionamento das pastas para ensaios de sedimentação para abandono TT	76
3.14	Rampa de temperatura para o condicionamento das pastas para ensaios de sedimentação para abandono Convencional	76
3.15	Composição Química da Solução de Salmoura	91
3.16	Fases identificadas e posições aproximadas dos picos mais intensos.	98

4.1	Resultados dos ensaios de reologia a 27°C/80°F	103
4.2	Resultados dos ensaios de reologia a 67°C/153°F	103
4.3	Resultados dos ensaios de reologia a 49°C/120°F	104
4.4	Resultados dos ensaios de filtrado	104
4.5	Resultados dos ensaios de fluido livre	106
4.6	Resultados dos ensaios de sedimentação estática	107
4.7	Resultados dos ensaios de tempo de espessamento e bombeabilidade.	108
4.8	Resultados dos ensaios de tempo de espessamento e bombeabilidade	109
4.9	Massa de cimento Portland em 600 mL de pasta.	110
4.10	Resultados dos ensaios de Aderência	111
4.11	Resultados dos ensaios de Retração e Expansão	112
4.12	Duração e fluxo de calor no período de indução	114
4.13	Duração e fluxo de calor no período de aceleração	115
4.14	Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta convencional.	116
4.15	Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta expansível	116
4.16	Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta expansível e flexível	117
4.17	Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta de cimento com resina	118
4.18	Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás do sistema de resina epoxi	118
4.19	Coefficientes de dilatação térmica dos sistemas antes e após o envelhecimento	120
4.20	Teor de massa residual por Termogravimetria	122
4.21	Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta convencional	124
4.22	Resistência à compressão diametral da pasta convencional- P72	125
4.23	Quantificação cristalino-amorfo da pasta convencional antes e após o envelhecimento (T%).	127
4.24	Perda de massa por Termogravimetria da pasta P72	128
4.25	Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta expansível.	132
4.26	Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados	134
4.27	Quantificação cristalino-amorfo da pasta expansível antes e após o envelhecimento (T%).	136
4.28	Perda de massa por Termogravimetria da pasta P73	137
4.29	Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta flexível	140
4.30	Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados	143
4.31	Quantificação cristalino-amorfo da pasta flexível e expansível antes e após o envelhecimento (T%).	146

4.32	Perda de massa por Termogravimetria da pasta P82	147
4.33	Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta de cimento resina	150
4.34	Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados	151
4.35	Quantificação cristalino-amorfo da pasta de cimento com resina epóxi antes e após o envelhecimento (T%).	154
4.36	Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta de resina	158
4.37	Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados	159

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O ciclo de vida de um poço de petróleo compreende as etapas de construção, produção e abandono. A etapa inicial consiste na construção propriamente dita do poço e é dividida nas fases de perfuração e completação. A fase de produção inicia-se com a interligação do poço à unidade de produção (UEP) onde se realiza o escoamento e processamento do óleo/gás. Durante a fase de produção são realizadas operações de manutenção dos poços (*workover*) e estimulação de aumento da produção. Entretanto, mesmo após as tentativas de recuperação da produção, o poço passa a não ter produtividade que justifique sua operação tornando necessário seu abandono, nesse caso permanente.

Independentemente da etapa do ciclo de vida, as operações de cimentação são requeridas em todas as suas etapas. Durante a construção são necessárias cimentações primárias, onde a pasta de cimento é deslocada pelo anular e posicionada entre o espaço anular do revestimento anterior com a formação ou entre o anular do revestimento com o revestimento anterior com objetivo de garantir o isolamento, a longo prazo e desta forma, manter a integridade do poço (figura 1.1).

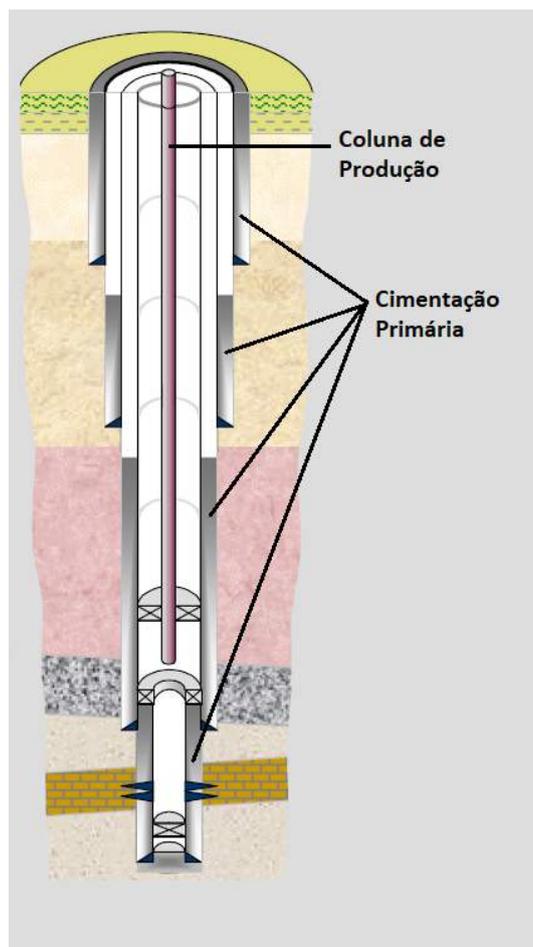


Figura 1.1: Ilustração da cimentação primária nos anulares entre revestimentos e formação

Durante a fase de produção podem ser necessárias as operações de correção de cimentação para manutenção do isolamento hidráulico, por exemplo. As operações de abandono de poços podem ser realizadas durante a vida produtiva do poço (abandono temporário) ou no final de sua vida produtiva (abandono permanente). São considerados abandonos temporários poços produtores ou injetores que estejam completados mas que estão aguardando o início da produção/injeção e os poços em produção que, por algum motivo, devem ser fechados. Os poços produtores que estão no fim da vida produtiva deverão ser abandonados permanentemente. O objetivo da operação de abandono de poços é garantir o isolamento dos intervalos de reservatórios que apresentem potencial de fluxo, atual e futuro, ou seja, proporcionar o isolamento entre os diferentes intervalos permeáveis e impedir a contaminação de aquíferos, pela migração de fluidos entre as formações, seja pelo poço ou pelo anular revestimento-formação, e a migração de fluidos para a superfície (ANP, 2016) .

Para uma operação de abandono de poço deverá ser estabelecido pelo menos um Conjunto Solidário de Barreiras (CSB). O CSB é um conjunto de um ou mais elementos do poço que atuam como barreira de segurança para impedir o fluxo não

desejado de fluidos da formação para o meio ambiente ou entre diferentes intervalos no poço, considerando todos os caminhos possíveis (ANP, 2016).

As operações de tamponamento do poço devem ser realizadas para se estabelecer um elemento de barreira de um CSB. O CSB permanente tem por filosofia a restauração da vedação original provida pelas formações selantes. Na base do CSB permanente deve haver uma formação competente, impermeável e sem potencial de fluxo que evite a migração de fluidos no caminho formação. Deve ser assegurado que os anulares cimentados de tubulações metálicas e o tampão de cimento posicionado na tubulação de menor diâmetro ou no poço aberto atuem para evitar o fluxo no interior do poço.

Para que não ocorram problemas ambientais e perdas materiais e de vida, os poços devem ser abandonados adequadamente, ou seja, sem ocorrência de falhas no CSB. A falha de uma barreira pode ocorrer devido a perda da integridade da bainha de cimento, colocação inadequada dos tampões, uso de materiais inadequados ou pode ser causada por fraturas (naturais ou impostas).

O objetivo da operação de abandono permanente de poços (P&A, do inglês (*Plug and Abandonment*)) é “restaurar a rocha capeadora” que se encontrava no poço antes de sua perfuração (OIL & GAS UK, 2015)

A qualidade e o desempenho de uma operação de (P & A) dependem diretamente do tipo de material utilizado e da técnica de colocação dos tampões. A pasta de cimento ou outro material com características similares podem ser utilizadas em operações de tamponamento do poço e atuam como elemento de CSB quando endurecidas. As barreiras de um CSB podem ser classificadas como barreiras cimentícias ou mecânicas. Deve-se notar que barreiras mecânicas são usadas como barreiras temporárias de P&A e não são permitidas como barreiras permanentes (KHALIFEH *et al.*, 2013).

Desta forma, os tampões de pasta de cimento ou misturas cimentíceas (blends) utilizados em operações de abandono de poços devem possuir propriedades físicas, químicas e mecânicas capazes de garantir a integridade e isolamento do poço durante o tempo em que o poço estará abandonado ou durante sua vida útil. Os materiais tamponantes utilizados nestas operações devem ser projetados a fim de evitar a migração de fluidos e a retração da pasta que podem formar microanulares e fissuras, além de garantir uma boa aderência entre o revestimento/formação. Também devem possuir propriedades reológicas adequadas para garantir a operacionalidade durante o seu bombeio para o interior do poço. De acordo com VRÅLSTAD *et al.* (2016) os materiais tamponantes devem garantir sua integridade e isolamento hidráulico, a longo prazo, para que sejam utilizados em operações de P&A. Com isso, esses materiais devem resistir aos efeitos das componentes químicos que podem estar presentes no poço (CO_2 , H_2S , etc) e devem suportar às condições de temperatura e

pressão do poço.

Portanto, as pastas de cimento ou outro material tamponante devem ser projetados para se obter propriedades específicas tanto no estado líquido quanto no estado sólido (após a cura). Nesse contexto, as seguintes características são exigidas para se realizar um projeto de pasta para uma operação de abandono de poço.

- Ser bombeável durante a colocação da pasta sob condições de poço;
- Atender a janela operacional, ou seja, a massa específica da pasta deve garantir que a pressão frente a formação seja maior que a pressão de poros e menor do que a pressão de fratura;
- Apresentar estabilidade, ou seja, os constituintes da pasta não podem segregar em situação de repouso;
- Apresentar tempo de espessamento suficiente para se realizar o bombeio da pasta até a posição desejada;
- O tempo de desenvolvimento da resistência da pasta deve ser suficiente para se posicionar a pasta no poço e retomar a operação;
- Manter a aderência mecânica ao revestimento e formação;
- Manter isolamento das formações, ou seja, deve possuir baixa permeabilidade;
- Possuir propriedades mecânicas resistentes às condições de temperatura e pressão do fundo do poço e às variações de tensão que ocorrem durante a vida útil do poço.

O material mais utilizado como tampão de abandono, que atua como barreira de segurança permanente no poço, é a pasta de cimento Portland e sua ampla utilização pode ser explicada pelo seu baixo custo e grande disponibilidade no mercado (VRÅLSTAD *et al.*, 2016).

Segundo a OIL & GAS UK (2015) a pasta de cimento é utilizada como material de tamponamento de poços devido as suas características, após endurecida, similares a rocha de origem do poço. Entretanto, a pasta de cimento possui algumas limitações operacionais que podem comprometer a sua utilização em operações de P&A. Segundo BEHARIE *et al.* (2015) a pasta de cimento convencional (cimento, água e aditivos) nem sempre resiste aos esforços mecânicos do poço e nem sempre atendem aos requisitos de deslocamento e colocação da pasta em um poço. Geralmente, a pasta convencional falha em atuar como barreira permanente e muitos poços que foram anteriormente abandonados estão apresentando fluxo indesejado de fluidos.

A pasta de cimento, para tamponamento de poços, pode ser utilizada pura (mistura de cimento com água) ou pode ser adicionado aditivos à pasta com a finalidade de modificar ou melhorar o seu desempenho (VRÅLSTAD *et al.*, 2016).

A integridade a longo prazo da pasta de cimento tem sido estudada em diversas situações de aplicações, simulando condições de poço em cenários específicos. Entretanto, segundo VRÅLSTAD *et al.* (2016), os poucos resultados obtidos nesses estudos não foram suficientes para comprovar a integridade da pasta. Portanto, novos materiais tamponantes estão sendo desenvolvidos a fim de garantir a integridade do isolamento dos poços abandonados e aumentar a confiabilidade do sistema.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

A pesquisa tem como objetivo principal qualificar cinco sistemas tamponantes utilizados em operações de abandono de poços segundo os critérios de aceitação encontrados na literatura para as operações de abandono de poços de petróleo e conforme recomendações das diretrizes nacionais e internacionais sobre materiais de tamponamento.

As pastas serão avaliadas por meio de caracterização experimental para preencher as lacunas de conhecimento verificado na literatura. Serão estudadas as propriedades físico-química, mecânicas e térmicas dos cinco sistemas tamponantes após cura térmica dos corpos de prova e também depois de seu envelhecimento por contato com solução salina por 60 dias, com o propósito de verificar a influência da solução salina nas propriedades avaliadas. Foi escolhida como pasta de referência a pasta convencional que é o sistema de pasta atualmente utilizado pela PETROBRAS na maioria de suas operações de tamponamento. A caracterização da pasta em seu estado fluido foi realizada conforme os procedimentos de ensaio e critérios de aceitação do PROCELAB (2014). O plano experimental adotado nesta pesquisa para os ensaios realizadas no estado endurecido ou durante o endurecimento da pasta, assim como a condição de envelhecimento das amostras e os critérios de aceitação, foram definidos conforme o regulamento de qualificação de materiais para suspensão e abandono de poços do Reino Unido (OIL & GAS UK, 2015). Este regulamento é o único disponível na indústria de petróleo que contempla todos os testes necessários para qualificar um sistema tamponante.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização dos sistemas tamponantes no estado fresco, em endurecimento e endurecido por meio dos ensaios de determinação dos parâmetros reológicos,

filtrado, fluido livre, sedimentação estática, tempo de espessamento, *Ultrasonic Cement Analyser* (UCA), aderência, retração/expansão e calorimetria isotérmica;

- Envelhecimento dos cinco sistemas em solução salina;
- Análise de desempenho dos sistemas tamponantes sem envelhecimento e envelhecidos para verificação da adequação das propriedades dos sistemas de pastas para utilização em operações de abandono de poços por meio dos ensaios de:
 - Determinação das propriedades mecânicas dos sistemas tamponantes por meio dos ensaios laboratoriais de resistência à compressão axial, resistência à tração por compressão diametral e aderência ;
 - Determinação dos coeficientes de expansão térmica dos sistemas;
 - Análise microestrutural dos sistemas tamponantes mediante o uso de técnicas como TG /DTG e DRX;
 - Análise microestrutural das amostras fraturadas com auxílio do MEV.

1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos que incluem a Introdução e as Conclusões. Além de possuir as Referências Bibliográficas e Anexos.

O Capítulo 1: Este capítulo disserta sobre as preocupações da indústria com o abandono permanente de um poço de petróleo e a necessidade de se definir um sistema de pasta adequado para realizar as operações de tamponamento considerando-se a integridade do poço a longo prazo. Neste capítulo também são apresentadas a motivação da pesquisa, os seus objetivos e estrutura do trabalho.

No Capítulo 2: Foram apresentadas as propriedades do Cimento Portland e alguns aditivos químicos utilizados nas formulações das pastas de cimento. Neste capítulo também se encontra um resumo dos tipos operações de cimentação e tamponamento de poços e um resumo das principais recomendações da indústria de Petróleo nacional e internacional acerca dos procedimentos para operação de abandono e os requisitos necessários para que os materiais tamponantes sejam utilizados para isolamento hidráulico. Por fim, foi realizado um levantamento das pesquisas realizadas, mais recentemente, sobre os sistemas de pastas estudados neste trabalho.

No Capítulo 3: Neste capítulo, foram detalhadas as características dos sistemas de pastas selecionados para essa pesquisa assim como a metodologia definida para o estudo e os procedimentos experimentais realizados. São descritas as técnicas adotadas para as análises e o desenvolvimento dos ensaios.

No Capítulo 4: São apresentados e analisados os resultados obtidos experimentalmente.

O Capítulo 5: Apresenta as conclusões obtidas da análise dos resultados do estudo, assim como sugestões para trabalhos futuros.

Nas Referências bibliográficas é possível localizar a bibliografia citada nesta dissertação.

Nos anexos, estão resultados gráficos dos ensaios UCA e resistência à compressão.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Cimento

O tipo de cimento usualmente utilizado em operações de cimentação de poços de petróleo é o cimento Portland classe G e H. Os cimentos pertencem à classe de materiais denominados aglomerantes hidráulicos, pois endurecem quando misturados com a água e resistem a esta após endurecido. O cimento Portland é obtido pela moagem do clínquer do cimento Portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio para regular o tempo do início de hidratação dos componentes. O clínquer do cimento Portland é um produto granulado, obtido por tratamento térmico até o abrandamento e sinterização de mistura adequada de calcário e argila JAMES *et al.* (2010). É constituído na sua maior parte por silicatos (75%) e em proporções menores, de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos, dosados de maneira a constituir uma proporção conveniente de cal (CaO), sílica (SiO_2) e de proporções menores de alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) (NELSON e GUILLOT, 2006).

2.1.1 Hidratação do Cimento

Quando o cimento Portland é adicionado à água ocorrem várias reações químicas entre os minerais do clínquer e o sulfato de cálcio. A mistura é transformada irreversivelmente em um produto endurecido com considerável resistência mecânica e baixa permeabilidade. As cinéticas das reações de hidratação do cimento são influenciadas por diversos fatores, como por exemplo: a composição das fases do cimento, os diferentes tipos íons presentes, granulometria do cimento, razão água / cimento, temperatura e o uso de aditivos químicos. As reações de pega e endurecimento do cimento são muito complexas, pois o cimento é uma mistura heterogênea de vários compostos que se hidratam mais ou menos independentemente, dando origem aos compostos hidratados responsáveis pelas propriedades aglomerantes do

cimento. Serão utilizadas nessa dissertação as notações das tabelas 2.1 e 2.2:

Tabela 2.1: Composição Mineralógica do Clínquer de Cimento Portland.

Composição do óxido	Simplificação	Nomenclatura
$3CaO.SiO_2$	C_3S	Alita
$2CaO.SiO_2$	C_2S	Belita
$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	Aluminato
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	Ferrita

Tabela 2.2: Composição dos principais produtos hidratados.

Composição do óxido	Simplificação	Nomenclatura
$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
$Ca(OH)_2$	CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
$6CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$	$C_3A.3CSH_{32}$	Trissulfoaluminato de cálcio (etringita)
$4CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$	$3C_3A.C\bar{S}.12H$	Monossulfoaluminato de cálcio (AF_m)

Como as reações de hidratação do cimento são exotérmicas é possível distinguir as etapas do processo de hidratação por meio da quantidade de calor liberado em cada etapa da reação química.

A reação de hidratação do grão de alita, C_3S , ocorre em quatro etapas

- I – Reação Inicial,
- II – Período de reação lenta (dormência),
- III – Período de Aceleração,
- IV – Período de Desaceleração,

A taxa de calor liberada em cada período de hidratação da pasta está ilustrado na figura 2.1.

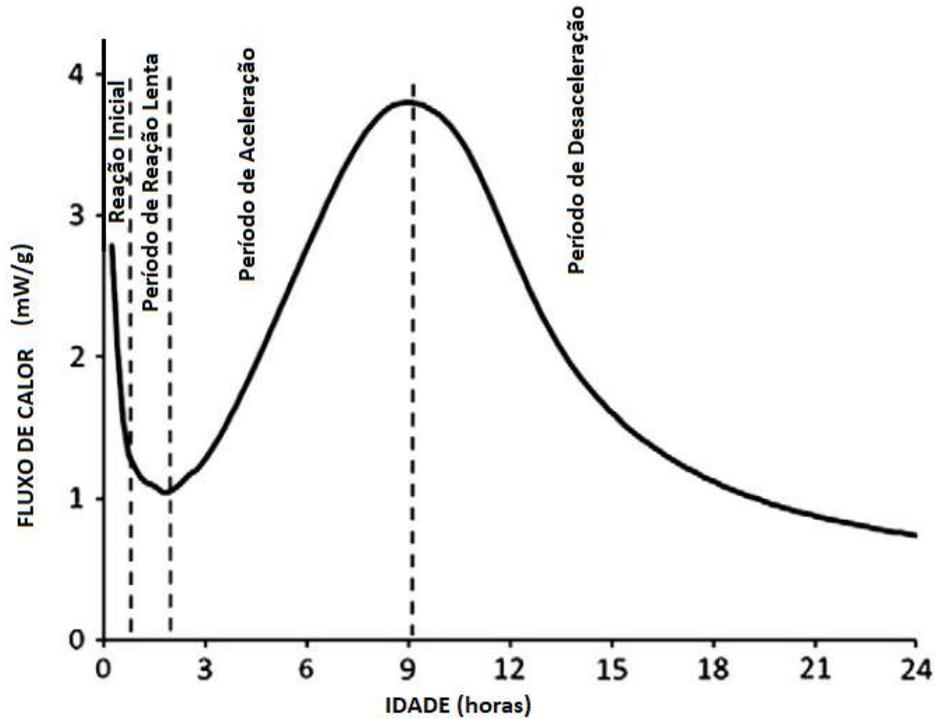


Figura 2.1: Termograma da hidratação de um grão de alita (BULLARD *et al.*, 2011)

O período de reação inicial é caracterizado por uma rápida reação entre o C_3S e a água que ocorre assim que o cimento entra em contato com a água. A reação inicial é exotérmica e libera uma grande quantidade de calor inicial. Parte desse calor liberado está associado a dissolução do C_3S que ocorre nos segundos iniciais após o contato da água com o cimento.

Depois do período de reação inicial, o fluxo de calor decresce para valores baixos e é iniciado o período de dormência. Neste período ocorre uma redução da atividade química.

A taxa de dissolução do C_3S desacelera rapidamente enquanto a solução ainda está subsaturada (BULLARD *et al.*, 2011).

Os mecanismos da desaceleração precoce das reações do C_3S têm sido estudados nos últimos anos. Ainda segundo o autor, existem algumas hipóteses para explicar esse mecanismo de desaceleração precoce.

- Hipótese da barreira metaestável,
- Hipótese da etapa de dissolução lenta.

Na hipótese da barreira metaestável, a desaceleração é ocasionada pela formação rápida de uma camada metaestável de silicato de cálcio hidratado, $C - S - H$, restringindo o acesso à água ou dificultando a difusão dos íons da solução. A camada

de $C - S - H$ alcança o equilíbrio com a solução no fim do período de reação inicial. Nesta hipótese se assume que a taxa de dissolução de C_3S continuaria sendo rápida, durante o período de reação inicial, até em concentrações mais elevadas de cálcio e silicatos se não fosse pela formação da camada de $C - S - H$. Por outro lado, na hipótese da etapa de dissolução lenta, a desaceleração da taxa de dissolução do C_3S ocorre rapidamente devido a outros fatores. A solubilidade do C_3S decresce muito rapidamente devido ao incremento de íons na solução. A reação inicial é baseada no equilíbrio das reações de dissolução do C_3S e o lento crescimento do $C - S - H$. A taxa de dissolução reduz rapidamente com o aumento de concentração de hidróxido de cálcio devido a dissolução.

No período III, de aceleração, ocorre um acréscimo no fluxo de calor devido a hidratação do C_3S e rápida formação de CH e $C - S - H$. A expressiva e rápida formação de compostos hidratados promove o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e a diminuição acentuada da porosidade ROCHA (2015). O período de aceleração consiste em um mecanismo de nucleação e crescimento dos produtos hidratados.

Por fim, no período de desaceleração, ocorre o desenvolvimento da resistência a longo prazo. Existem várias hipóteses que explicam a redução da taxa de hidratação do C_3S no período de desaceleração. A hipótese mais antiga sugere que essa redução pode ser explicada pelo processo de difusão na qual se observa a redução da hidratação dos grãos devido a formação de uma rede espessa formada pelos produtos hidratados. Entretanto, segundo BULLARD *et al.* (2011), novas teorias estão sendo estudadas para explicar esse fenômeno como por exemplo, a redução na quantidade de água e espaço disponíveis para a produção dos produtos hidratados.

Para as reações relacionadas a hidratação do C_3A , na ausência de sulfato de cálcio a reação é extremamente rápida. Diferentemente do que ocorre com o processo de hidratação da alita, não existe o período de reação lenta e a pega é quase instantânea. Os produtos de reação são os compostos metaestáveis: hidróxido de alumínio e AF_m . Após um período de tempo esses produtos se formam estáveis. Ao se adicionar gesso no cimento, a reação de hidratação do C_3A é drasticamente alterada. O fluxo máximo de calor liberado corresponde ao consumo total de sulfato de cálcio, o qual faz com que a hidratação das fases aluminato acelerem significativamente. O principal produto de hidratação formado neste tempo é a etringita formada a partir do sulfato absorvido no $C - S - H$. Inicialmente ocorre uma grande liberação de calor que decresce rapidamente em alguns minutos. Após o consumo total de sulfato de cálcio adicionado, a taxa de reação aumenta novamente e o principal produto da reação de hidratação é o monossulfoaluminato de cálcio que corresponde ao pico mais baixo e amplo no termograma. Segundo BULLARD *et al.* (2011) existem três teorias para explicar o "atraso" na reação inicial de hidratação C_3A quando é

adicionado gesso a mistura seca.

- A formação da etringita desacelera a reação de hidratação do grão de C_3A devido o impedimento espacial na superfície do grão;
- A formação de outras fases como AF_m desacelera a reação de hidratação do grão de C_3A devido o impedimento espacial na superfície do grão;
- A reação é retardada devido a adsorção de algum soluto resultante da dissolução do sulfato de cálcio.

A figura 2.2 ilustra a curva calorimétrica da reação de hidratação de uma pasta de cimento Portland com os principais picos de calor exotérmico.

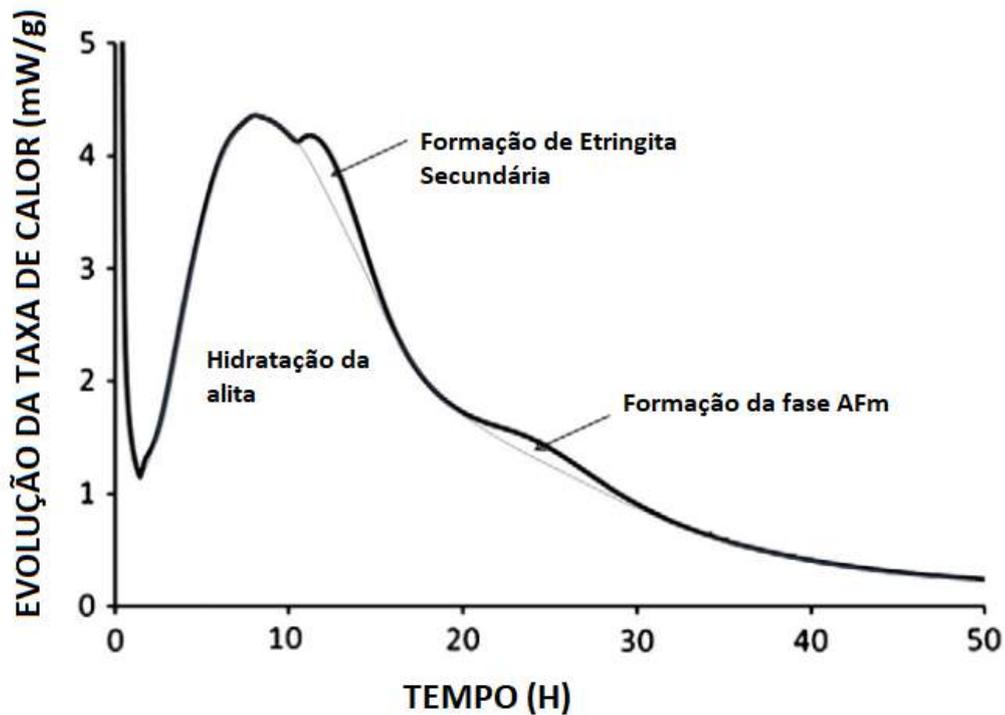
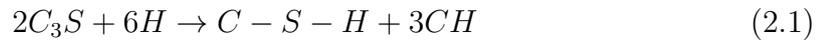


Figura 2.2: Curva calorimétrica da hidratação de uma pasta de cimento Portland.

Hidratação da fase de silicato de cálcio

O silicato tricálcico também conhecido como Alita, é o principal constituinte do cimento e é responsável pelo controle da pega e do desenvolvimento de resistência inicial do cimento. Esse composto possui a segunda maior velocidade de hidratação. O grão de C_2S possui a menor taxa de hidratação e é responsável pela resistência final da pasta de cimento. Os produtos de hidratação do C_3S e C_2S consistem de

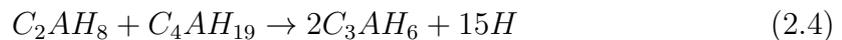
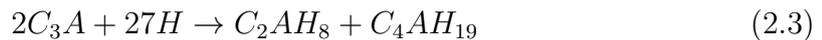
silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio cristalino (portlandita) (equações 2.1 e 2.2).



O silicato dicálcico se hidrata formando os produtos: gel de tobermorita ou fase $C - S - H$ e hidróxido de cálcio. O silicato de cálcio hidratado é o principal responsável pelas propriedades ligantes dos cimentos. O gel de tobermorita varia sua composição ao longo da hidratação tanto em função do tempo como da temperatura em que se dá a hidratação e também em função do silicato (C_3S ou C_2S) que está sendo hidratado. O $C - S - H$ é um composto amorfo enquanto a portlandita é cristalina e se apresenta em forma de placas hexagonais. Enquanto a hidratação do C_3S é mais rápida, a do C_2S pode durar anos. A hidratação do C_3S libera mais hidróxido de cálcio do que o C_2S . A rede cristalina formada durante esta hidratação é principal responsável pela resistência mecânica do cimento (DE SOUZA *et al.*, 2015a).

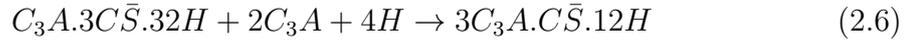
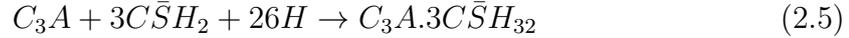
Hidratação da fase aluminato, sulfato e ferrita

Já o C_3A é o composto do cimento que possui a maior velocidade de hidratação. A reação de de hidratação C_3A sem a adição de gesso ocorre conforme as equações 2.3 e 2.4.



A fim de evitar a pega instantânea (*flash set*) é adicionado gesso com concentração entre 3% e 5% durante a fabricação do cimento para retardar a hidratação desse composto e evitar a pega instantânea da pasta de cimento. A fase aluminato, especialmente o C_3A , é a mais reativa em tempos curtos de hidratação. Segundo MIRANDA (2008) apesar do pequeno teor da fase aluminato, esta fase exerce uma grande influência nas propriedades reológicas da pasta de cimento e no desenvolvimento inicial de resistência da pasta de cimento endurecida. O sulfato de cálcio dissolvido em água reage rapidamente com o C_3A . Os íons cálcio e sulfato em solução reagem com os íons aluminato e hidroxila liberados pelo aluminato tricálcico formando o trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido por etringita (equação 2.5). Quando todo o gesso é consumido e o íon sulfato não

se encontra mais disponível em solução, a etringita se torna instável e se converte a monossulfoaluminato de cálcio (MIRANDA, 2008) (equação 2.6).



Formação de Hidróxido de Magnésio

A formação do hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, também conhecido como Brucita, é observada durante o processo de hidratação de pastas de cimento Portland que contenham alta concentração de Óxido de Magnésio ou em pastas de cimento curadas que foram atacadas por sais de magnésio.

Durante o processo de hidroxilação do magnésio para a formação da Brucita, ocorre uma significativa expansão volumétrica que pode tensionar a estrutura causando danos mecânicos a estrutura (ARRUDA, 2014).

O mecanismo de ataque por sulfatos de magnésio em materiais cimentícios proposto por SANTHANAM *et al.* (2002) inicia-se com a penetração da solução de sulfato de magnésio no interior do material cimentício formando uma camada de brucita e gipsita na superfície do corpo de prova. A reação para formação de brucita consome muita portlandita reduzindo o pH da pasta. Com o propósito de equilibrar o pH do meio, o C-S-H inicia a liberação de portlandita e esse processo é conhecido como descalcificação da estrutura. A velocidade de difusão da solução de sulfato de magnésio para o interior do material é reduzida devido ao impedimento espacial da camada de gel impermeável de brucita. Em seguida, ocorre a formação de etringita e gipsita na superfície do corpo de prova (sob a camada da brucita), que promove a expansão e induz tensões internas nas camadas inalteradas resultando em fissuração na região. Em algumas regiões, pode ocorrer a degradação do C-S-H diretamente pelo reação com o íon magnésio resultando em perda de resistência e degradação da pasta. A figura 2.3 apresenta um modelo esquemático do ataque de solução de magnésio em materiais cimentícios.

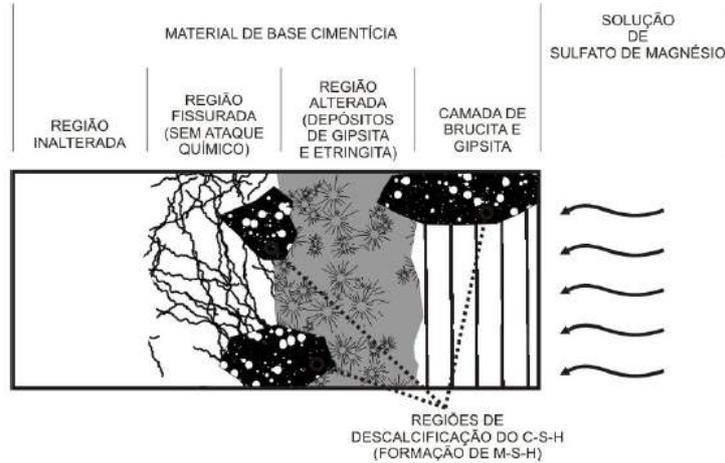


Figura 2.3: Modelo de ataque de soluções de magnésio em materiais cimentícios (DE SOUZA, 2006).

A reação de formação de brucita em pastas que contenham óxido de magnésio em sua formulação está representado pela equação 2.7. O óxido de magnésio reage com a solução aquosa da mistura cimentícia para produção do hidróxido de magnésio.



Segundo BONEN e COHEN (1992), o efeito deletério dessa reação é devido à decomposição do *C-S-H* em *M-S-H*. O ataque por sulfato de magnésio pode ser mais severo que o ataque por solução de sulfato de sódio por causa da descalcificação do *C-S-H*, que reduz as resistências mecânicas e degradação da pasta (DE SOUZA, 2006).

A formação da brucita pode ser verificada através de ensaios de análise térmica. SCRIVENER *et al.* (2016), apresentou algumas curvas típicas de análises de DTG. Na ilustração da figura 2.4 é possível identificar um pico em aproximadamente 460°C, que corresponde a de perda de massa resultante da desidroxilação da brucita.

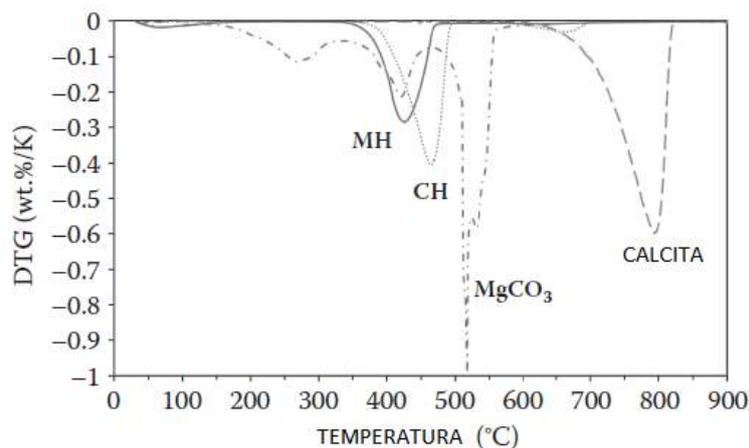


Figura 2.4: DTG da Portlandita, CH; brucita, MH, carbonato de magnésio e calcita SCRIVENER *et al.* (2016).

2.1.2 Aditivos

É necessária a utilização de aditivos na pasta de cimento, em uma operação de cimentação devido às limitações operacionais e as características do poço. Dessa forma, as pastas de cimento devem ser projetadas para apresentar propriedades específicas tanto durante o estado líquido (durante a fase de bombeio), quanto no estado sólido (após a fase de cura). Nesse contexto, a seguir são descritas algumas exigências para as pastas de cimento, de forma geral.

- Ser bombeável durante o tempo necessário para sua colocação sob condições particulares, isto é, no estado líquido a pasta deve apresentar massa específica e propriedades reológicas que atendam a janela operacional e atendam às exigências de substituição do fluido de perfuração;
- Manter as suspensões estáveis;
- Apresentar tempo de espessamento longo o suficiente para completar a operação de bombeio da pasta até a posição desejada no poço e desenvolvimento da resistência dentro do tempo necessário para a retomada da operação;
- Manter aderência mecânica ao revestimento e a formação;
- Manter o isolamento das formações, isto é, a pasta deverá ter baixa permeabilidade, e ser resistente às condições do fundo de poço de pressão e temperatura. Para que a pasta de cimento atenda aos requisitos mencionados acima são necessários alguns cuidados no projeto e na execução da cimentação primária, como a escolha dos aditivos, bem como as quantidades adicionadas à pasta, que dependem das propriedades individuais de cada poço.

Com isso, existem vários aditivos específicos para modificar e/ou melhorar as propriedades da pasta, que serão apresentados a seguir.

Retardadores

São aditivos usados para aumentar o tempo de pega da pasta de cimento para que tenha durante a operação de cimentação tempo suficiente para posicionar a pasta na profundidade desejada e retirar a coluna de trabalho. Esses aditivos não diminuem o valor da resistência à compressão final da pasta de cimento, mas sim, reduz a taxa de desenvolvimento desta resistência. Segundo NELSON e GUILLOT (2006), estes aditivos inibem a liberação do hidróxido de cálcio. O tempo de espessamento é diretamente influenciado pela temperatura e pressão a qual a pasta estará submetida. Desta forma, para se definir a quantidade de aditivo a ser adicionada à pasta deve-se estimar corretamente a pressão, temperatura e tempo de bombeabilidade.

Dispersantes

Pastas de cimento são dispersões bastante concentradas de sólidos em água. As propriedades reológicas das pastas de cimento irão depender principalmente da concentração de sólidos, da temperatura, das interações entre as partículas e da concentração de aditivos orgânicos como os controladores de filtrado.

Os dispersantes são utilizados para melhorar a reologia da pasta para efetuar seu bombeamento a vazões mais baixas e com menores perdas de carga. Ou seja, esses aditivos reduzem a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas. Desta forma, facilitam a mistura da pasta, reduzem a fricção e permitem o preparo de pastas de alta densidade (LIMA, 2007).

Sem a utilização dos aditivos, as pastas de cimento podem não ter propriedades reológicas adequadas para a mistura em superfície e o deslocamento em poços de petróleo. Como exemplo, durante a cimentação frente as formações geológicas frágeis, uma pasta com a viscosidade muito alta pode fazer com que a pressão no fundo do poço ultrapasse a pressão de fratura da formação durante o bombeio.

As interações entre as partículas em suspensão influenciam na reologia da pasta. Essas interações são função da distribuição de carga na superfície dos grãos de cimento. Os dispersantes ajustam as cargas da superfície para se obter as propriedades reológicas desejadas. Sem dispersante, os grãos de cimento, que são carregados negativamente, tendem a se aglomerar devido à presença de íons cálcio bivalentes na solução. Os dispersantes são adsorvidos na superfície dos grãos de cimento, impedindo a sua ligação, devido o impedimento espacial (DE SOUZA *et al.*, 2015b).

O mecanismo de atuação dos dispersantes está baseado no equilíbrio eletrostático das partículas de cimento. Quando o cimento e água são misturados, forma-se dis-

persão onde a água é a fase contínua e o cimento é a fase dispersa. Em condições normais, as partículas estão carregadas positiva e negativamente de forma balanceada, havendo um equilíbrio entre as forças que unem as partículas (forças de coesão), e as forças que separam as partículas (forças de repulsão). Nessa interação eletrostática entre as partículas os grãos rearrumam-se entre si, formando agregados das mais diferentes configurações. Este estado é conhecido por floculação. Esses agregados contém água intersticial, resultando num aumento de volume da fase dispersa. O volume da fase dispersa é o principal fator que determina a reologia de uma dispersão. Assim, uma grande quantidade de partículas agregadas corresponde a uma grande quantidade de água aprisionada, e conseqüentemente a uma alta reologia da pasta. Esse estado de floculação pode ser destruído pela adição de dispersantes, que elimina a interação entre as partículas, liberando a água trapeada entre os grãos e a reologia da pasta diminui (DE SOUZA *et al.*, 2015b) e (ROCHA, 2015).

Controladores de Filtrado

São aditivos utilizados para controlar a quantidade de água perdida, por filtração pela pasta de cimento, para as formações permeáveis, ou seja, manter a razão sólido/líquido na pasta durante o tempo de colocação e o tempo de cura. Os controladores de filtrado evitam a desidratação prematura da pasta e reduz os danos causados pela filtração na formação.

Anti-Espumante

A incorporação de ar durante o preparo da pasta de cimento pode alterar o valor de massa específica da pasta medida na superfície. A pasta ao atingir o fundo do poço apresentará uma massa específica maior do que a medida na superfície devido a compressibilidade do ar. O uso do aditivo antiespumante altera a tensão superficial e/ou modifica a dispersão dos sólidos que poderiam estabilizar a espuma. A redução da tensão superficial faz com que a película de líquido não consiga manter o ar encapsulado e desta forma, a espuma se destrói.

Viscosificantes

A utilização do aditivo viscosificante é necessário para o controle das propriedades reológicas e manutenção dos sólidos em suspensão. Podem ser do tipo solúveis em água (poliacrilamida, derivados de celulose, goma xantana e outros biopolímeros), bem como solúveis em óleo (argilas organofílicas).

Bloqueadores de gás

O principal componente utilizado nos aditivos para controle de migração de gás (bloqueadores de gás) é o látex. A utilização do látex reduz a permeabilidade da matriz cimentícia e por consequência, diminui a comunicação entre os poros da matriz durante a fase de transição crítica do estado líquido para o sólido. Durante a hidratação da pasta de cimento, que contém látex, as partículas poliméricas coalescem e aderem fortemente as partículas de cimento e as outras partículas presentes na pasta. Além do látex outros materiais tem sido utilizados para prevenir a migração de gás na pasta como a microssílica líquida e polímeros derivados do ácido acrílico.

Aceleradores

Os aceleradores de pega são utilizados em uma pasta de cimento para acelerar o tempo de pega da pasta. Ou seja, aumentam a taxa de hidratação do cimento devido o carácter iônico da fase aquosa (NELSON e GUILLOT, 2006). Os principais componentes do cimento se hidratam mais rapidamente resultando na liberação de portlandita e formação do gel $C-S-H$ que é responsável pela pega do cimento. Esse aditivo é utilizado, por exemplo, em operações de cimentações em profundidades menores onde, devido à baixa temperatura, um tempo de espessamento seria muito longo. Os aceleradores mais utilizados são os cloretos (sais) como o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio.

Resina Epóxi

As resinas epóxi são utilizadas como aditivos em pastas de cimento, pois apresentam boa impermeabilidade à água e boa adesão entre a pasta e o revestimento do poço. As resina epóxi possuem propriedades mecânicas superiores a da pasta de cimento Portland e ao reagir com as moléculas orgânicas dos endurecedores promovem a polimerização, tornando o composto resultante endurecido.

A baixa permeabilidade à água dos sistemas com resina protege a pasta dos fluidos corrosivos, já que os demais tipos de materiais cimentantes são solúveis em meio ácido. Sua característica hidrofóbica fornece a esses sistemas elevada resistência à corrosão, que é um dos fatores determinantes para o aumento do tempo de vida útil desses materiais TAVARES *et al.* (2010).

Agentes de expansão

O óxido de magnésio (periclásio) é utilizado como agente de expansão porque fornece uma força expansiva dentro do matriz de cimento como resultado da hidratação e formação do hidróxido de magnésio. O material hidratado ocupa mais espaço do que

os ingredientes originais. A equação da reação química de formação do $Mg(OH)_2$ (brucita) se encontra na equação 2.8.



Sistemas de cimento contendo MgO demonstraram excelente desempenho expansivo na cura de temperaturas em altas temperaturas como 550°F (288°C). Entretanto, em temperatura abaixo de 140°F (60°C), a reação de hidratação é muito lenta para demonstrar algum benefício NELSON e GUILLOT (2006). A concentração de MgO necessária para fornecer expansão adequada varia dependendo da temperatura de cura da pasta.

2.2 Cimentação Primária

A construção de um poço de petróleo consiste na realização de perfurações sequenciais com diâmetros diferentes, sendo cada uma dessas perfurações denominada de fase. Cada nova fase tem diâmetro inferior ao da fase anterior e em cada fase de perfuração é realizada uma etapa de descida de revestimento seguida de uma operação de cimentação. A etapa de descida de revestimento consiste na descida de um tubo de aço que, entre outras finalidades, previne os desmoronamentos das paredes do poço. Após a descida do revestimento, é realizada a cimentação do espaço anular entre o revestimento descido e o revestimento anterior ou formação, a cimentação é responsável pelo isolamento hidráulico das formações permeáveis. A cimentação da fase ocorre desde a base do revestimento descido (sapata) até uma altura definida em projeto do poço.

Dessa forma, a cimentação primária tem como objetivo estabelecer o isolamento dos intervalos permeáveis, a sustentação do revestimento e a mitigação da corrosão do revestimento por fluidos existentes no anular .

Com base no exposto, nota-se que a cimentação primária é uma etapa crítica e sua falha pode comprometer a vida útil do poço. Uma cimentação comprometida pode resultar em migração de fluidos entre formações ou entre a formação e o meio externo, comunicação de pressão de fundo do poço com a superfície, corrosão do revestimento, entre outros problemas. Adicionalmente, uma operação de cimentação malsucedida reduz o ciclo de vida do poço e implica em custos adicionais em sua construção (CAPEX) e operação (OPEX).

Na figura 2.5 são caracterizados os problemas típicos de uma cimentação primária.

Durante o processo de cimentação, a etapa de remoção do fluido de perfuração do anular é crítica, pois durante o bombeio existe o risco da pasta de cimento

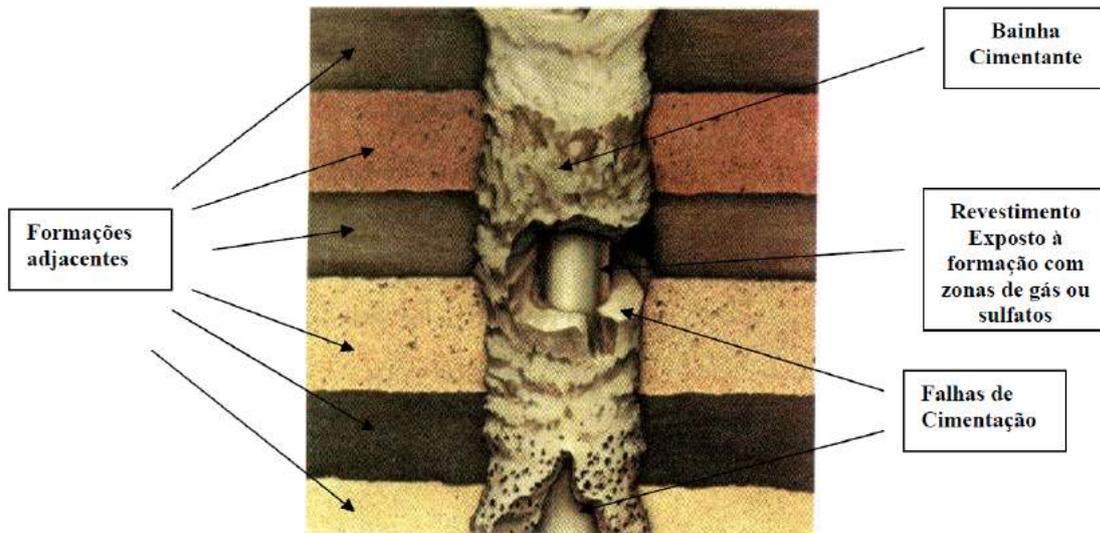


Figura 2.5: Falhas comuns na cimentação THOMAS (2001)

escoar através do fluido de perfuração e, conseqüentemente, pode haver a formação de canais no espaço anular não cimentado. Por esse motivo, adota-se o bombeio de colchões lavadores e colchões espaçadores, como forma de mitigar esse risco. O colchão lavador costuma ter viscosidade e massa específica inferior aos outros fluidos. Devem ser adotados os seguintes procedimentos para evitar a formação de canalização:

- Os fluidos devem ser projetados de forma que a viscosidade e massa específica do colchão espaçador sejam menores do que do cimento e maiores do que do fluido de perfuração;
- Deve-se realizar a circulação do poço para retirar o máximo de cascalhos do poço;
- Utilizar centralizadores no revestimento;
- Realizar movimento de rotação e reciprocação do revestimento durante o deslocamento da pasta.

Durante a operação de cimentação devem ser observados os limites operacionais da hidráulica do poço, isto é, a pressão deve estar contida entre os limites de pressão inferior e superior (pressão de poros e pressão de fratura). Caso a pressão seja inferior a pressão de poros, os fluidos da formação migrarão para o interior do poço possibilitando a ocorrência de *kicks*. Ao exceder a pressão de fratura, os fluidos do poço migrarão para a formação, resultando na diminuição do nível estático e

consequentemente resultando em trechos não cimentados, isto é, não isolados hidraulicamente.

2.3 Cimentação Secundária

A operação conhecida como cimentação secundária é destinada a correção da cimentação primária. Por exemplo, se o topo do cimento não alcançar a altura desejada ou quando é necessário complementar a cimentação primária com o propósito de se estabelecer um CSB deve ser realizada a correção da cimentação. As técnicas mais utilizadas para correção são: a recimentação e a compressão de pasta de cimento/*blend* (*squeeze*).

2.3.1 Recimentação

É uma operação de correção da cimentação primária quando o topo da pasta de cimento não está posicionado na altura projetada no anular. O revestimento é canhoneado em dois pontos e a recimentação ocorre quando se consegue circular a pasta pelo anular, através destes canhoneados. Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através da coluna de perfuração que possui um *packer* permitindo a pressurização necessária para a movimentação da pasta pelo anular.

2.3.2 *Squeeze*

A operação de compressão de pasta de cimento ou também conhecida como *Squeeze* de cimento, consiste na injeção forçada da pasta de cimento (ou material cimentante similar) sob pressão, visando corrigir localmente a cimentação primária, obstruir furos no revestimento ou impedir a produção de água em intervalos que originalmente produziam óleo/gás.

Para realizar o *squeeze* é necessário identificar o local que se deseja realizar o isolamento para que desta forma, seja bombeada a pasta a partir do sistema de superfície. A injeção da pasta sob pressão contra uma formação permeável, ocasiona a perda de filtrado e consequentemente ocorre a formação de um reboco de baixa permeabilidade isolando o canhoneado. A figura 2.6 ilustra um esquema de uma operação de *squeeze*.

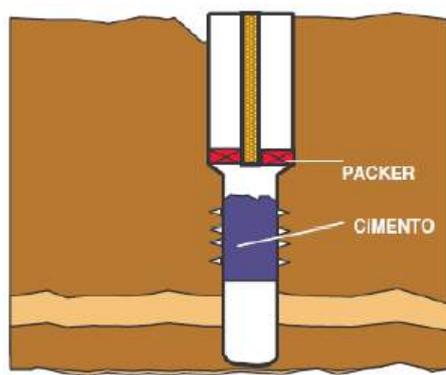


Figura 2.6: Esquemático de uma operação com squeeze (COSTA, 2004).

Na operação de squeeze, a pasta é comprimida aumentando-se gradativamente a pressão. A pressão de compressão não deve ultrapassar a pressão de fatura da formação. São realizados os registros das pressões na superfície, em uma carta de pressão para acompanhar a operação. Quando a filtração da pasta estiver reduzida a pressão é praticamente estabilizada indicando o fim da operação THOMAS (2001). A desvantagem desse método é a possibilidade de haver excesso de pasta no interior do anular acima do packer.

2.4 Tamponamento de poços

A operação de tamponamento de poços constitui no bombeio de um volume de pasta para o interior do poço com o objetivo de isolar um determinado trecho do poço. O tamponamento do poço é realizado em caso de perda de circulação, como base para desvios, abandono permanente ou temporário do poço, etc. O objetivo dos tampões é a consolidação de uma barreira sólida que impossibilite a comunicação entre os fluidos da formação com a superfície. A colocação de tampões de cimento ou material similar, no interior de poço, é normalmente realizada, por exemplo, em campanhas de abandono de poços, temporário ou permanente. Neste trabalho, foram estudados materiais tamponantes para as operações de abandono que atuam como um elemento de barreira de um CSB.

Os métodos mais utilizados para a execução de uma operação de tamponamento de poços são: tampão balanceado e injeção direta. Entretanto, existem outras metodologias que serão discutidas a nessa seção.

2.4.1 Tampão Balanceado

O tampão balanceado é o método mais utilizado e consiste em se bombear a pasta através de uma coluna de trabalho para o interior do poço até que ocorra

o equilíbrio hidrostático entre o nível dos fluidos do interior do revestimento e do anular (efeito tubo em “U”). São deslocados colchões espaçadores e lavadores ou tampões mecânicos para evitar a contaminação do fluido de perfuração com a pasta e realizar a limpeza do revestimento para garantir uma melhor aderência da pasta de cimento com as paredes do revestimento. A vantagem dessa técnica é o baixo custo.

2.4.2 Tampão por Injeção Direta

Outro método utilizado para posicionar um tampão de pasta cimentícia é a injeção direta da pasta de cimento. Este método é usado, por exemplo, em tampões de combate a perda e tamponamento de canhoneados em operações de compressão de cimento (*Squeeze*). Para realizar essa operação é utilizado um obturador (*packer*) de operação ou o BOP (*blow out preventer*) que é fechado para impedir qualquer retorno para a superfície, de forma que todo o fluido bombeado seja injetado na formação. A vantagem deste método é possibilitar que a pasta de cimento seja injetada diretamente nas fraturas da formação onde a perda de fluido de perfuração esteja ocorrendo. Entretanto, deve-se observar qual o tipo do fluido que se encontra no poço, pois a formação receberá parte desse fluido contido no poço durante a operação. Desta forma, o fluido deverá ser isento de sólidos para evitar os danos na formação (DE SOUZA *et al.*, 2015b).

2.4.3 Dump Bailer

É a técnica na qual uma quantidade de pasta pré-definida é descida no revestimento em uma caçamba por meio de um cabo. A abertura da caçamba é ativada, liberando a pasta de cimento, quando a mesma está posicionada na profundidade correta (acima do *bridge plug*). A desvantagem deste método é a possibilidade de ocorrer a pega prematura da pasta de cimento antes de se chegar à posição desejada.

2.4.4 Flexitubo em operações *Through-tubing* (TT)

Atualmente a Petrobras está realizando uma campanha de abandono de poços submarinos de larga escala. A idade de vida produtiva média de um poço de petróleo e/ou gás é cerca de 20 a 30 anos e, após esse período o poço deve ser abandonado. A operação de abandono convencional é realizada a partir de uma sonda de perfuração ou intervenção, e requer a remoção da coluna de produção para colocação dos tampões de abandono. Já o abandono *through-tubing*, não requer a remoção dessa coluna, reduzindo o tempo e custo das operações. O tamponamento é geralmente realizado por meio de um flexitubo, descido pelo interior da coluna de

produção, por onde o material tamponante é deslocado até a profundidade desejada (CAVALCANTE, 2015). Neste cenário, parte ou toda a coluna de produção/injeção permanece no poço e os CSBs são constituídos com o posicionamento dos elementos de CSB permanentes no anular entre a coluna e o revestimento, assim como no interior da coluna, em trecho onde exista pasta de cimento verificado nos anulares entre revestimento e a formação selante e, caso seja aplicável, também entre revestimentos IBP (2017).

Para BJARNE AAS *et al.* (2017), a maior preocupação com a utilização da técnica de tamponamento TT é determinar se houve um deslocamento eficiente do fluido do poço pela pasta no anular, ou seja, no local definido para posicionamento do tampão. A má qualidade da cimentação pode ser justificada pela descentralização do flexitubo no interior da coluna, projeto de pasta inadequado e o possível regime de fluxo desfavorável no anular.

Como o diâmetro interno do flexitubo é muito menor do que de uma coluna de trabalho, a seleção do material tamponante assim como o projeto de pasta requerem maior atenção. Por causa do diâmetro reduzido e longa extensão do carretel do flexitubo maiores perdas de carga e conseqüentemente maior geração de calor por atrito, ocorrem com a parede da tubulação. Devido às peculiaridades de uma operação de cimentação com flexitubo, o projeto de pasta deve ser elaborado prevendo baixos valores de viscosidade, altos tempos de espessamento (100 Uc) e estabilidade da pasta. Os principais problemas que podem ocorrer em uma operação com flexitubo, se não houver um planejamento adequado do projeto, são a pega prematura e posicionamento errado da pasta (DE SOUZA *et al.*, 2015b).

A pega prematura pode ocorrer se no projeto de pasta não for considerado o efeito do aumento de temperatura, que pode ocorrer, durante a circulação da pasta pelo flexitubo. O tempo de espessamento é função da temperatura, ou seja, em geral, quanto maior a temperatura menor o tempo de espessamento. A pasta de cimento, por exemplo, possui tempo de bombeabilidade de 50 Uc. Portanto, o projeto de pasta deve garantir que o tempo de espessamento seja suficiente para circular todo o volume de pasta pelo carretel do flexitubo, posicionar a pasta no interior da coluna de produção e retirar todo flexitubo do poço. Como os volumes de pasta utilizados em operações com flexitubo são geralmente muito menores do que em uma cimentação convencional, pode ocorrer a contaminação da pasta com o fluido do interior do poço. A contaminação da pasta pode alterar as propriedades da pasta podendo ocorrer, inclusive, a pega prematura. Para minimizar a contaminação da pasta é uma boa prática se utilizar colchões espaçadores, quando possível. Outro desafio neste tipo de operação, é o posicionamento da pasta no local desejado devido ao seu volume reduzido e quaisquer erros de profundidade podem comprometer o resultado final da operação.

2.5 Regulamentos e Diretrizes

2.5.1 Aspectos Gerais

O crescente aumento do número de poços que estão chegando ao fim de sua vida produtiva e serão abandonados permanentemente gera uma grande preocupação na indústria mundial de petróleo e gás.

Na figura 2.7, é possível visualizar a dimensão das operações de abandono de poços no mundo.

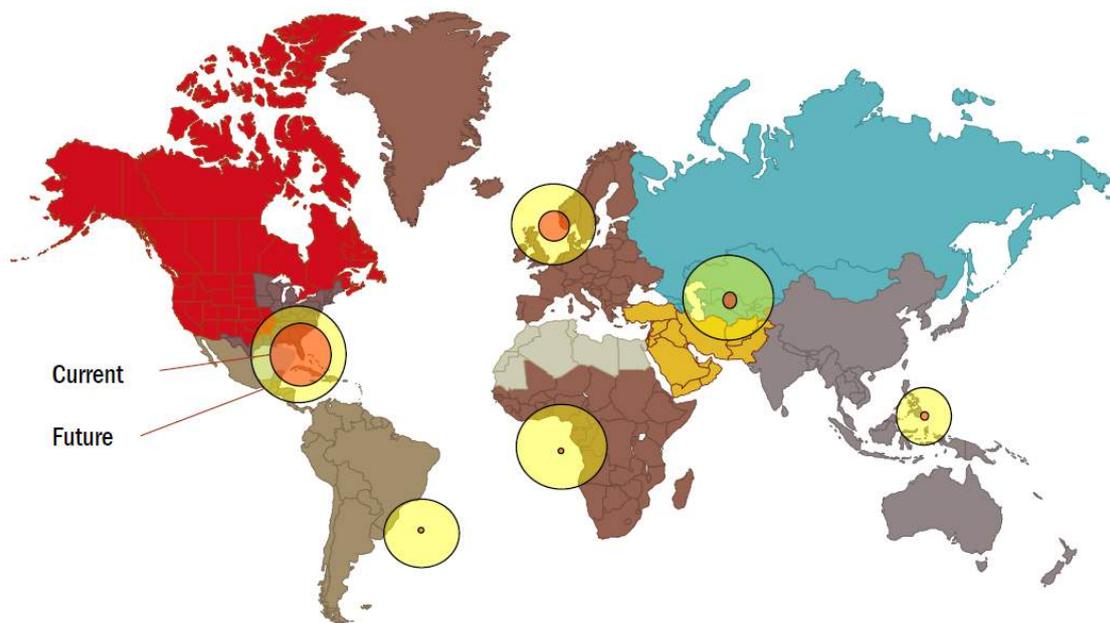


Figura 2.7: Regiões onde estão ocorrendo campanhas de abandono permanente de poços (LEESON, 2015).

Existem diferentes órgãos reguladores que possuem suas próprias exigências para materiais de tamponamento e métodos de P&A.

Na Plataforma Continental Norueguesa (NCS), desde a descoberta até 2012, mais de 3800 poços foram perfurados. Destes, 170 poços foram permanentemente abandonados e 800 poços foram temporariamente abandonados. Para os próximos cinco anos, até 25% dos campos atualmente em produção podem ser abandonados. No entanto, é difícil estimar exatamente quantos poços serão desativados pois iniciativas aprimoradas de recuperação da produção estão sendo utilizadas para estender o tempo de vida produtiva dos poços (NORWEGIAN PETROLEUM). Na figura 2.8 é possível visualizar que a estimativa de produção final dos campos da Noruega mudaram conforme os relatórios de 1995, 2002 e 2017. Pode-se perceber que até 2030

cerca de 70% dos campos de produção da Noruega irão encerrar suas atividades e deverão ser abandonados.

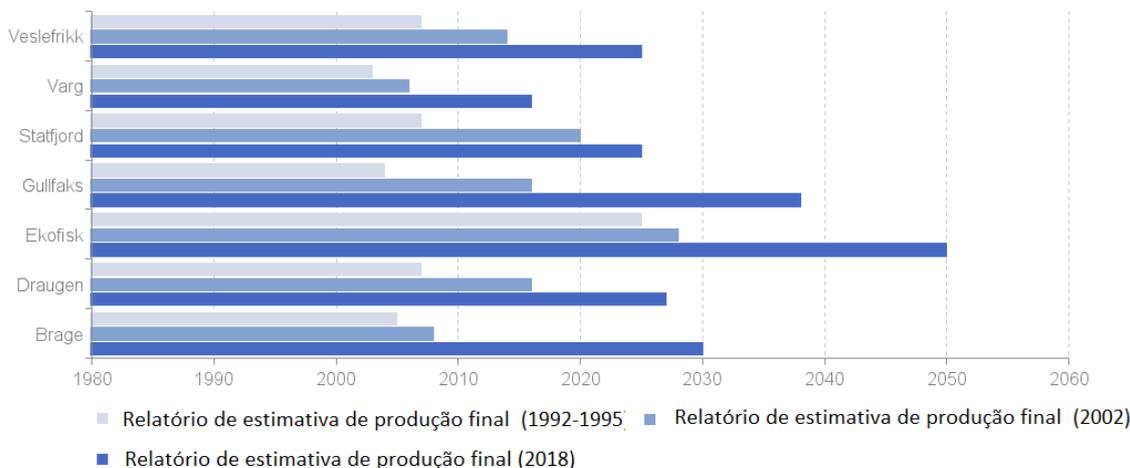


Figura 2.8: Estimativa da produção final dos campos da Noruega NORWEGIAN PETROLEUM.

Na Noruega, as operações de abandono permanente de poços representam cerca de 25% do total dos custos da perfuração e exploração dos poços *offshore*. Os custos de operações de P&A, em alguns poços *offshore* de produção, podem ser similares as de suas operações de perfuração (KHALIFEH *et al.*, 2013). Na Noruega, as operações de abandono de poços seguem as diretrizes do padrão de Integridade de Poços durante a Perfuração e Operação (NORSOK Standard D-010, 2004).

No setor britânico do Mar do Norte, as operações de abandono permanente de poços devem cumprir as exigências impostas pelo governo britânico que não permitem vazamento de fluidos para o meio ambiente ou fluxo de fluidos entre diferentes intervalos (AGUILAR *et al.*, 2016). O Reino Unido possui diretrizes específicas para o descomissionamento de poços e para a qualificação de materiais de tamponamento para abandono de poços.

Os Estados Unidos também demonstram preocupação com o crescente aumento do número poços que deverão ser abandonados permanentemente. Em seu artigo, ENGLEHARDT *et al.* (2007) citou que no Fórum de Meio Ambiente do *Society Petroleum of Engineers* (SPE) realizado em Breckenridge (Colorado) em 1999, foram abordadas as questões ambientais, de saúde, além da falta de segurança sobre o número cada vez maior de poços a serem abandonados e a falta de financiamento para reduzir significativamente este passivo. A Chevron Environmental Management Company (EMC) formou uma força-tarefa com objetivo de reduzir em até 30% o custo das operações de abandono de poços ociosos e mal abandonados nos Estados Unidos. Os objetivos principais eram a redução de custos da operação e

a melhoria das técnicas de abandono (ENGLEHARDT *et al.*, 2007). Nos Estados Unidos, o *American Petroleum Institute* (API), preparou um documento que é aceito por grande parte da indústria de petróleo e gás. No API Bulletin E3, se encontram as orientações sobre práticas de abandono temporário e permanente de poços perfurados para exploração e produção de petróleo e gás.

No Brasil, a agência nacional de Petróleo (ANP) publicou em 2016 no diário oficial uma resolução que descreve as prerrogativas do novo Sistema de Gerenciamento de poços (ANP, 2016). Nesta resolução foi introduzido o conceito de conjunto solidário de barreiras. Esta medida foi necessária devido ao aumento do número de atividades de abandono de poços e de sua complexidade. O SGIP substituiu a portaria ANP n° 25 (ANP, 2002), que regulamentava as operações de abandono de poços perfurados com vistas a exploração ou produção de petróleo e/gás.

Nesta seção, serão resumidos os seis principais documentos nacionais e internacionais que contém as diretrizes da indústria de petróleo, com os parâmetros e requisitos para as operações de abandono de poços, listados na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Diretrizes nacionais e internacionais para operações de abandono de poços.

País de Origem	Regulamentação
Estados Unidos da América	API Bulletin E3 – Wellbore Plugging and Abandonment Practices, 2018
Noruega	NORSOK Standard D-010,2012
Reino Unido	Oil&Gas - Guidelines for the Suspension and Abandonment of Wells, 2015
Brasil	ANP resolução numero 46 - SGIP (Sistema de Gerenciamento da Integridade de Poços), 2016
Reino Unido	Oil&Gas - Guidelines on Qualification of Materials for the Suspension and Abandonment of wells, 2015

2.5.2 API (American Petroleum Institute)

No API Bulletin E3, (2018) , os objetivos primários a serem alcançados com as práticas recomendadas para projeto, colocação e verificação dos tampões de cimento são:

- Proteção dos aquíferos;
- Realização do isolamento de intervalos contendo hidrocarbonetos ou injetores de água.

Segundo a API, as informações no documento são de natureza geral e as práticas de tamponamento e abandono de poços dependem dos regulamentos, tipo de poço e finalidade do abandono. No documento não foram especificados os comprimentos dos tampões de abandono uma vez que as regulamentações locais ditam sobre os comprimentos dos tampões acima e abaixo do intervalo a ser isolado que devem ser consideradas no projeto de abandono (API Bulletin E3, 2018) .

Em um abandono permanente, as barreiras devem abranger toda a seção transversal do poço nas profundidades onde se deseja realizar o isolamento hidráulico. Deve ser feita a avaliação da cimentação no anular a fim de se determinar a profundidade de colocação do tampão de abandono. Ainda segundo a norma, o cimento Portland é normalmente utilizado em operações de abandono entretanto, outros materiais tamponantes podem ser adequados. A seleção do material tamponante depende da profundidade do poço, temperatura do poço, fluido do poço e devem ser projetados para cada aplicação.

Recomenda-se que os operadores posicionem os tampões de cimento, como barreira de segurança, em poços aberto, na base do aquífero de água doce mais superficial, na sapata do revestimento de superfície juntamente com um tampão isolando os intervalos portadores de hidrocarbonetos ou intervalos de injeção, e um tampão de superfície para impedir a infiltração de água superficial. Também podem ser utilizados os tampões mecânicos ou de pasta de cimento para isolar intervalos canhoneados e em intervalos onde foram retirados/cortados os revestimentos.

A norma API Bulletin E3, (2018) possui diversos exemplos esquemáticos de abandono de poço, como ilustrado na figura 2.9

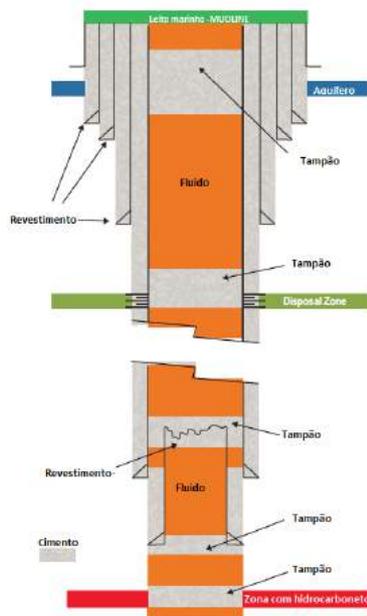


Figura 2.9: Esquema de abandono permanente de poços (API Bulletin E3, 2018).

Os métodos apresentados pela API para colocação dos tampões de abandono são: Tampão balanceado, *squeeze*, *dump bailer*, tampão mecânico, flexitubo (como por exemplo, na aplicação de tampão em abandono *through tubing*).

2.5.3 NORSOK STANDARD D-010

Segundo a NORSOK STANDARD-D010 (2012), as barreiras de segurança são um envelope de um ou mais elementos de barreira dependentes que previnem o influxo não intencional de fluidos ou gases de uma formação, para outra formação ou para a superfície. Nas situações onde exista um diferencial de pressão que possa causar um fluxo cruzado descontrolado entre formações permeáveis, durante todas as atividades e operações no poço devem haver barreiras de segurança instaladas. Na figura 2.10 é apresentado um exemplo de barreiras de segurança.

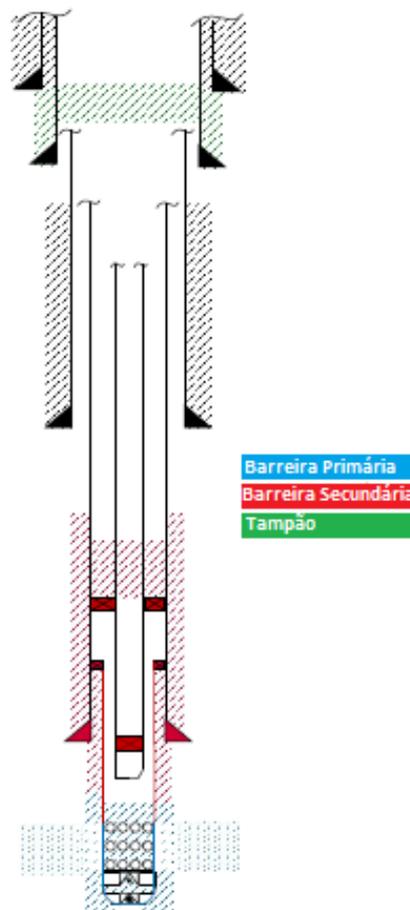


Figura 2.10: Exemplo de barreiras de segurança em abandono de poço (NORSOK STANDARD-D010, 2012).

As barreiras de segurança primária e secundária devem ser independentes umas das outras sem elementos de barreira compartilhados, sempre que possível. Na tabela 2.4 se encontram os tipos e funções de uma barreira de segurança.

Tabela 2.4: Tipos de barreira de segurança NORSOK STANDARD-D010 (2012).

Nome	Função
Barreira Primária de poço	Primeira barreira de segurança contra o fluxo dos fluidos da formação para superfície ou contra o último trecho de poço aberto.
Barreira Secundária de poço	Barreira adicional em relação à barreira primária.
Barreira para fluxo cruzado	Prevenir fluxo entre as formações. Também podem servir de barreira de segurança primária para o reservatório abaixo.
Tampão de isolamento do meio ambiente	Para isolar toda a seção do poço. Para prevenir a migração de fluidos do poço para o meio ambiente

Para o abandono permanente de poços, com fontes potenciais de influxo ou com reservatório exposto contendo hidrocarbonetos, devem ser instaladas pelo menos duas barreiras de segurança. Para formações com pressões normais ou poços depletados devem ser instaladas pelo menos uma barreira de segurança (NORSOK STANDARD-D010, 2012).

As funções da barreira de segurança e de um tampão podem ser combinadas exceto nos casos em que a barreira secundária não pode ser a barreira primária do poço para o mesmo reservatório.

Ainda segundo a NORSOK STANDARD-D010 (2012), as barreiras de segurança permanentes devem estender-se em todas as seções transversais do poço, incluindo todos anulares e selando tanto verticalmente como horizontalmente (ver a figura 2.11).

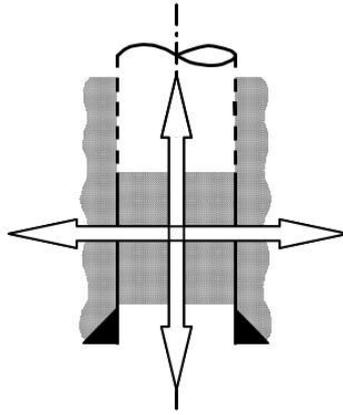


Figura 2.11: Direções de fluxo que devem ser evitadas por um elemento de barreira de segurança (NORSOK STANDARD-D010, 2012).

Assim, um elemento de barreira colocado dentro de um revestimento, como parte de uma barreira permanente, deve estar localizado em uma profundidade onde há um elemento de barreira com qualidade verificada em todos anulares. A tubulação de aço não é um elemento de barreira permanente aceitável a menos que seja suportado pela pasta cimentícia ou um material tamponante com propriedades funcionais adequadas. Os elastômeros utilizados como componentes selantes em elementos de barreira não são aceitos como barreiras de segurança permanentes.

Segundo a (NORSOK Standard D-010, 2012), o material tamponante utilizado como elemento de barreira devem suportar os carregamentos e condições do ambiente que possam ser expostos durante o período de tempo que o poço estiver abandonado. Desta forma, devem ser realizados testes de longo prazo para documentar a integridade dos materiais tamponantes utilizados e estes devem possuir as seguintes características.

- Possuir baixa permeabilidade;
- Não sofrer retração;
- Possuir ductilidade;
- Ser resistente às diferentes substâncias químicas (H_2S , CO_2 e hidrocarbonetos).

2.5.4 Oil&Gas - Guidelines for the Suspension and Abandonment of Wells

Os projetos de abandono de poços do Mar do Norte são desenvolvidos com base nas diretrizes de abandono de poço do Reino Unido, *Guidelines for the Suspension and*

Abandonment of Wells (OIL & GAS UK, 2012). O objetivo do documento é auxiliar as operadoras com o projeto de abandono de poços. Entretanto, os operadores devem definir as próprias regras de como devem ser realizadas a operação e o monitoramento dos poços a serem abandonados. O Reino Unido possui uma das legislações mais rígidas para as operações de exploração e produção de petróleo. Está definido na lei que os proprietários e/ou os operadores são responsáveis pelos custos das operações de abandono permanente dos poços de petróleo/gás e pela correção das futuras falhas como por exemplo, vazamento de fluidos para o meio ambiente.

Segundo (AGUILAR *et al.*, 2016), para se garantir a integridade do poço devem ser aplicadas soluções técnicas, operacionais e organizacionais com o propósito de reduzir o risco de migração descontrolada de fluidos da formação para outra formação, para a superfície ou para o ambiente, durante todo o ciclo de vida do poço a um nível ALARP (*as low as reasonable practicable*). Para satisfazer os requisitos rigorosos dessas diretrizes, muitas vezes os operadores devem cortar e retirar seções de revestimento para se construir um tampão de pasta de cimento contínuo por toda a extensão da seção do poço onde está se realizando o isolamento hidráulico. Além disso, devem garantir a integridade dos poços a longo prazo. Com isso, a OIL & GAS UK (2012) definiu o conceito de "restauração da rocha capeadora" para as operações de abandono de poço conforme a ilustração esquemática da figura 2.12.

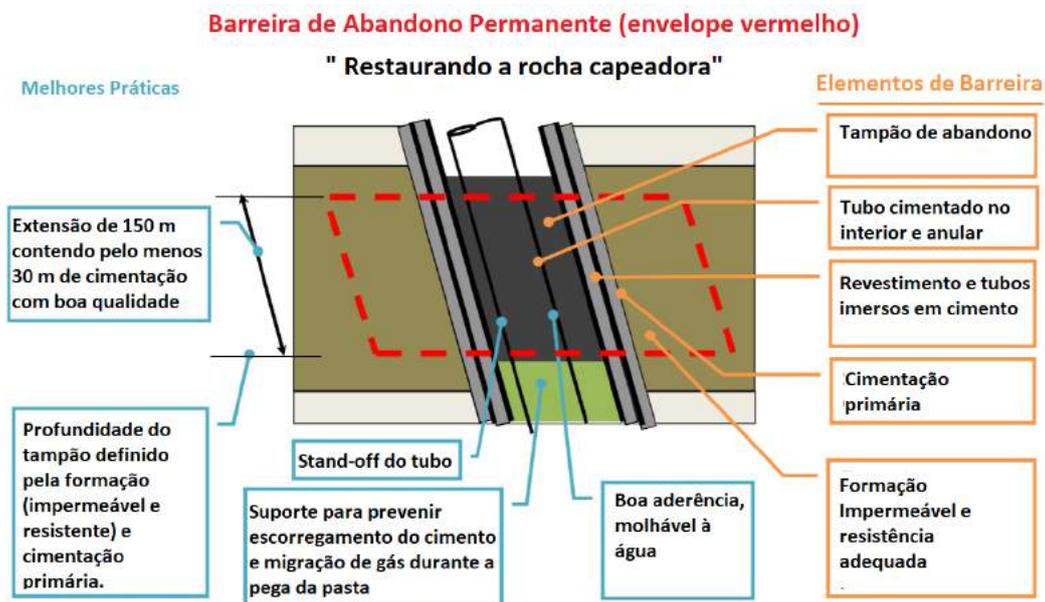


Figura 2.12: Envelope de barreiras de segurança para operação de abandono permanente (OIL & GAS UK, 2012)

Na figura 2.13 são mostrados os esquemas de um poço antes do abandono e após abandono permanente. Verifica-se que em algumas operações de abandono é necessário que sejam instaladas barreiras no anular entre o revestimento e a rocha

capeadora, além das barreiras no interior do revestimento (figura 2.13).

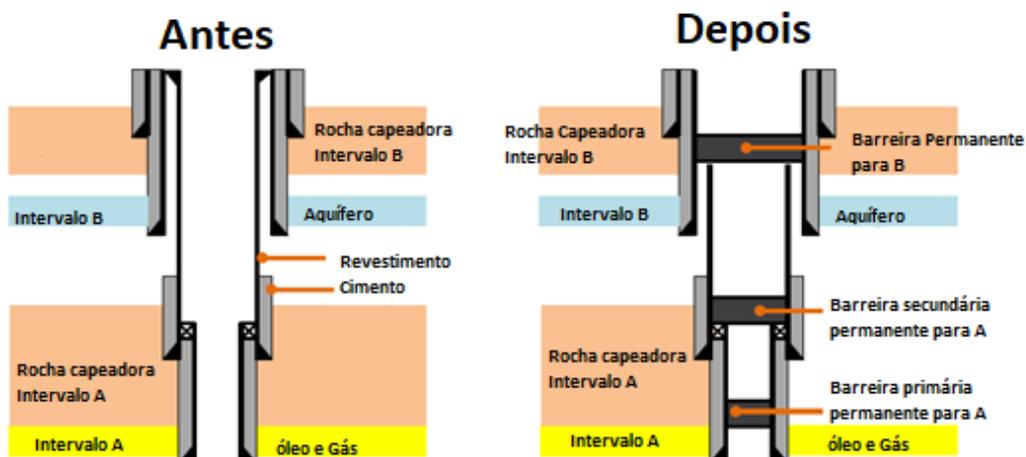


Figura 2.13: Esquema simplificado do abandono de um poço (OIL & GAS UK, 2012).

Portanto, o objetivo principal destas diretrizes é garantir a integridade do poço através de instalação de barreiras de segurança a fim de restaurar no poço a ser abandonado às condições iniciais de uma rocha capeadora.

As principais recomendações das diretrizes para a operação de abandono de poços são:

- A barreira permanente deve estender-se lateralmente através de todo poço;
- Devem ser instaladas barreiras entre intervalos permeáveis e a superfície, sendo:
 - Uma barreira no intervalo portador de água e normalmente pressurizado;
 - Duas barreiras no intervalo portador de água e anormalmente pressurizado;
 - Duas barreiras nos intervalos portadores de hidrocarbonetos;
 - A segunda barreira de um intervalo pode ser a primeira barreira de outro.
- Devem ser instaladas barreiras entre intervalos permeáveis;
- Devem ser instaladas barreiras entre intervalos com pressão diferentes.

2.5.5 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

Em virtude do aumento de poços a serem abandonados e a complexidade das operações de descomissionamento, a agência reguladora do Brasil publicou uma nova portaria com as diretrizes do Sistema de Gerenciamento da Integridade de Poços (ANP, 2016). Nas diretrizes da ANP, (2016) surgiu o termo conjunto Solidário de Barreiras (CSB). A filosofia do CSB foi estabelecida com base nos conceitos de envelope de barreiras de segurança (NORSOK STANDARD-D010, 2012) e pelo conceito de "restauração da rocha capeadora" da (OIL & GAS UK, 2012). Defini-se como CSB o conjunto de um ou mais elementos com o objetivo de impedir o fluxo não intencional de fluidos da formação para o meio externo e entre intervalos no poço, considerando todos os caminhos possíveis. O CSB pode ser classificado como permanente, primário e secundário. As definições de CSB pelo Instituto Brasileiro de Petróleo IBP, (2017) são:

- CSB Permanente: Conjunto cujo objetivo é impedir o fluxo não intencional atual e futuro de fluidos da formação, considerando todos os caminhos possíveis. O CSB Permanente deve estar posicionado numa formação impermeável através de uma seção integral do poço, com formação competente na base do CSB. Pasta cimentícia ou outro material de desempenho similar (incluindo formações plásticas selantes) devem ser usados como elementos de barreira;
- CSB Primário: Primeiro CSB estabelecido para o controle do fluxo não intencional (controle primário do poço);
- CSB Secundário: Segundo CSB estabelecido para o controle do fluxo não intencional (controle secundário do poço).

O CSB permanente tem por filosofia a restauração da vedação original provida pelas formações selantes. Na figura 2.14 são apresentados os principais elementos de CSB permanente.

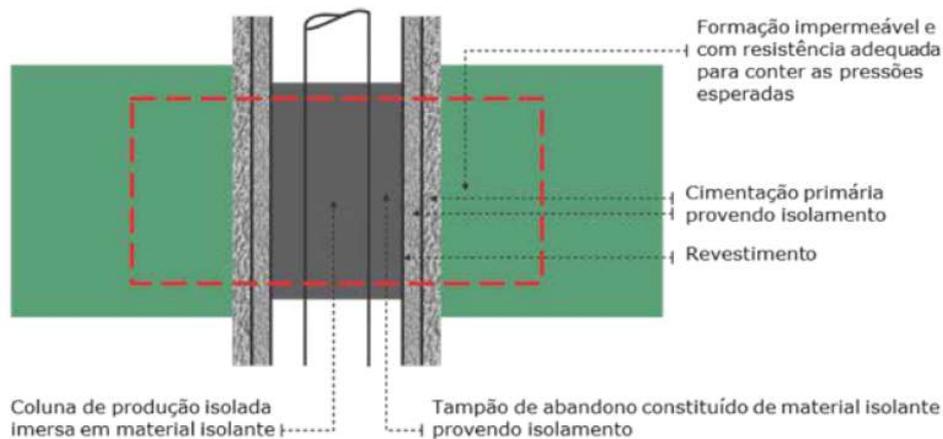


Figura 14 – Esquema de um CSB permanente mostrando a restauração da formação selante

Figura 2.14: Esquema de um CSB permanente mostrando a restauração da formação selante (IBP, 2017).

Assim como os regulamentos e diretrizes internacionais, o caderno de Boas Práticas para Abandono de Poços do IBP (IBP, 2017), também apresenta exemplos de esquemas de abandono de poços em cenários distintos. Na figura 2.15 está representado um exemplo de esquema de abandono de poço.

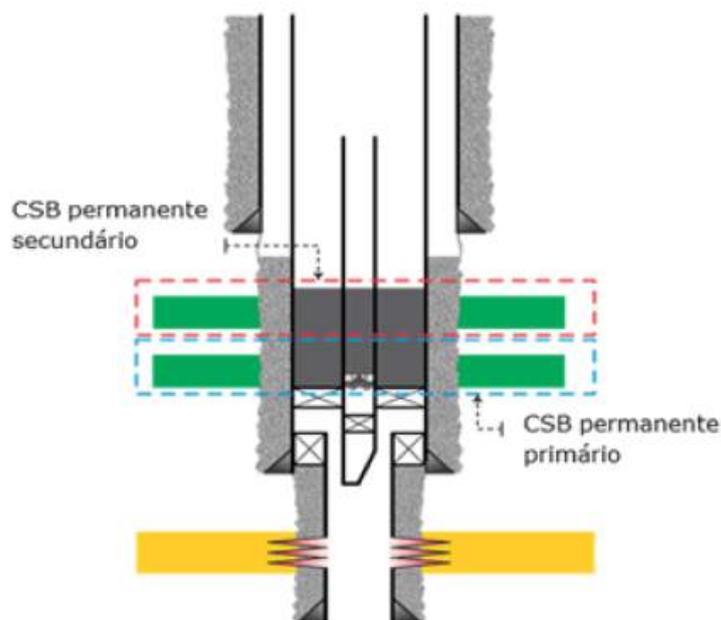


Figura 2.15: Exemplo de abandono through-tubing (IBP, 2017).

As principais diretrizes desta resolução, para o operador do contrato, referente às operações de abandono permanente de poços são (ANP, 2016) :

- Isolar as formações com potencial de fluxo conectadas pela perfuração do poço,

estabelecendo, no mínimo, um CSB Permanente para impedir o fluxo cruzado de fluidos de formações não conectadas naturalmente;

- Para formações com potencial de fluxo capaz de fraturar alguma formação acima desta, estabelecer, no mínimo, dois CSB Permanentes em trecho com formação competente para suportar as pressões atual ou futura da formação com potencial de fluxo;
- Estabelecer para o Abandono Permanente de poços, no mínimo, dois CSB Permanentes, a fim de impedir o fluxo para o meio externo dos fluidos dos reservatórios ou intervalos com potencial de fluxo portadores de óleo móvel e/ou gás e dos intervalos sobreprensionados com potencial de fluxo e com qualquer tipo de fluido.

Com relação aos materiais utilizados em operações de tamponamento de poços em campanhas de abandono de poços, a ANP, (2016) diz que os materiais para a composição dos elementos dos CSB permanentes devem possuir no mínimo as características a seguir:

- Possuam baixa permeabilidade aos fluidos existentes nos poços;
- Tenham propriedade de isolamento e que não deterioreem ao longo do tempo;
- Sejam resistentes aos fluidos das formações;
- Tenham propriedades mecânicas adequadas para acomodação das cargas a que serão sujeitos;
- Não sofram contração que comprometam sua integridade;
- Sejam aderentes aos revestimentos e formações no seu entorno.

Atualmente a pasta de cimento convencional é o sistema mais comumente utilizado para se compor o CSB permanente em operações de abandono de poços. Entretanto, novos materiais e sistemas cimentícios estão sendo estudados.

2.5.6 Oil&Gas - Guidelines on Qualification of Materials for the Suspension and Abandonment of Wells

O objetivo da OIL & GAS UK (2015), é estimular o desenvolvimento de novos materiais para serem utilizados em operações de abandono permanente de poços.

Os poços tamponados permanentemente devem ser abandonados com uma perspectiva infinita de tempo, ou seja, deve ser considerada a avaliação dos efeitos nas

barreiras de segurança instaladas após a ocorrência de qualquer processo geológico e químico previsível.

O cimento Portland é atualmente aceito como o principal material para pastas adotadas nas barreiras de abandono permanente uma vez que, a mistura cimentícia possui propriedades similares à da rocha. Pelos motivos descritos, materiais alternativos estão sendo propostos e desenvolvidos pela indústria. Embora existam muitas vantagens no uso do cimento Portland nas pastas em operações de abandono nem sempre é recomendável o seu uso devido às suas limitações operacionais e as características de alguns cenários.

A premissa do isolamento hidráulico de poços que serão abandonados é que a condição de isolamento e integridade de poço seja garantida a longo prazo ou se possível, permanentemente. Em poços construídos em cenários em que as formações sejam portadoras de H_2S e CO_2 , por exemplo, a integridade do cimento Portland pode ser prejudicada uma vez que, as suas propriedades mecânicas podem ser alteradas devido às reações químicas que podem ocorrer entre esses elementos e os componentes do cimento.

As principais características apresentadas nas diretrizes da (OIL & GAS UK, 2015) para o desenvolvimento de novos materiais tamponantes são:

- Permeabilidade extremamente baixa (praticamente impermeável): o objetivo de uma barreira é isolar os fluidos dos diferentes intervalos permeáveis, porém é inevitável que haja permeação de fluidos através da barreira. Os materiais apropriados são aqueles em que a migração é aceitavelmente baixa. Recomenda-se que a permeabilidade seja no máximo igual à permeabilidade de uma rocha selante (capeadora), tipicamente entre 0,001 e 1 μD . Vários fatores influenciam na taxa de permeação, tais como, presença de fissuras ou canais no material, processo de difusão, presença de microanular, etc. Logo, é necessário que o tampão tenha um comprimento longo o suficiente para promover o isolamento;
- Integridade em longo prazo: as características de isolamento do material devem ser duradouras, sem sofrer deterioração após um tempo indefinido de exposição às condições do poço. O abandono permanente tem uma perspectiva eterna que, em termos de escala de tempo geológico, ultrapassa milhões de anos. Logo, não é possível qualificar os materiais para essa escala de tempo, mas testes de envelhecimento podem ser feitos para estimar seu desempenho em longo prazo;
- Resistência aos fluidos do poço: o material deve possuir resistência aos fluidos do poço, tais como, H_2S e CO_2 , hidrocarbonetos, água, etc. Quando realizados

testes de envelhecimento, o material deve ser exposto aos fluidos do poço, em autoclaves, a fim de simular a temperatura e pressão do poço;

- **Ductilidade:** o material não deve ser frágil, deve ser capaz de se deformar sem romper quando submetido à ação de cargas. Após ser colocado na profundidade desejada, o tampão deve ser capaz de suportar variações de temperatura, pressão e esforços mecânicos, sem perder sua função de barreira permanente.
- **Aderência:** o material deve aderir ao revestimento ou formação que esteja em contato, evitando formação de microanular por onde pode ocorrer migração de fluidos.
- **Não deve sofrer contração (retração):** para prevenir formação de microanular, evitando a migração de fluidos. A retração pode ser consequência do processo de cura (endurecimento) do material: no caso da pasta de cimento, a retração aparente (redução nas dimensões do cimento curado) é ocasionada pela hidratação do cimento; no caso de polímeros reticulados, a contração é consequência da formação de ligações cruzadas.

No Reino Unido, a OIL & GAS UK (2015) sugere que os materiais da tabela 2.5 podem ser usados como tampões de abandono, desde que atendam aos requisitos apresentados nos planos de trabalho e sejam validados conforme os testes e critérios de aceitação, baseados no comportamento típico de cada material e nos modos de falha mais prováveis para cada um.

Tabela 2.5: Tipos de materiais tamponantes (OIL & GAS UK, 2015)

tipo	Material
A	Cimento / cerâmica
B	<i>Grouts</i> (ex: pelotas de bentonita, carbonato de cálcio, barita, etc)
C	Polímero termofixo e compósitos
D	Polímero termoplástico e compósitos
E	Elastômeros e compósitos
F	Formação (ex: formação salina)
G	Gel
H	Vidro
I	Metal

Para qualificação de novos sistemas de pasta, a OIL & GAS UK (2015) propõe um plano de trabalho com os ensaios que devem ser realizados nas pastas. Com o propósito de estudar a integridade das pastas à longo prazo, as mesmas devem ser

submetidas ao processo de envelhecimento. Para a OIL & GAS UK (2015) o teste de envelhecimento consiste em expor o material as piores condições de fundo de poço, medir periodicamente as propriedades da pasta e realizar extrapolações para estabelecer uma correlação de taxas de degradação a longo prazo.

No plano de trabalho proposto pela OIL & GAS UK (2015) devem ser estudadas as alterações nas propriedades física-mecânica das pastas antes e após o envelhecimento. Devem ser realizados os ensaios de permeabilidade à gás, massa seca, expansão/retração, aderência e ensaios de resistência à compressão e tração. A figura 2.16 é um exemplo de plano de trabalho.

Propriedade	Requisito	Teste	Requer envelhecimento?	Critério de Aceitação	
				Antes do envelhecimento	Após o envelhecimento
Teste de Permeação					
Permeabilidade à gas	1	Ver ANEXO 3	Sim		Aumento <50%
Coefficiente de Difusão	3	-	-	-	-
Interação com fluido					
Massa seca	1	Medida de massa após secagem até massa constante a 105°C (221°F)	Sim	-	Perda < 3%
Adsorção	3	-	-	-	-
Estabilidade dimensional					
Expansão/inchamento					
- Durante endurecimento	1	ISO 10426-5 (coroa)	Não	<1,0% (volume)	-
- Após endurecimento	1	ISO 10426-5 (coroa)	Sim	-	<1,0% (volume)
Retração					
- Durante endurecimento	1	ISO 10426-5 (coroa)	Não	<1,0% (volume)	-
- Após endurecimento	1	ISO 10426-5 (coroa)	Sim	-	0%
Expansão térmica diferencial	1	ASTM E228	Não	Coefficiente de expansão do revestimento + DP de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	-
Fluência (deslizamento)	1	ASTM C512 -10	Não	Deformação linear <1%	-
Ensaio Mecânicos					
Ensaio triaxial	3	-	-	-	-
Coesão	3	-	-	-	-
Coefficiente de Poisson	3	-	-	-	-
Ângulo de atrito	3	-	-	-	-
Resistência à compressão	1	ISO 10426-2	Sim	>200 psi	>200 psi
Resistência à tração	1	ASTM C496	Sim	>145 psi	>145 psi
Módulo de Young	2	ASTM C496	Sim	-	-
Dureza	2	ASTM E384	Sim	-	-
Outras características					
Força de aderência					
- Por Cisalhamento	1	Ver ANEXO 3	Sim	>145 psi	>145 psi
- Por Tração	3	-	-	-	-
Vida útil à fadiga	3	-	-	-	-
Temperatura de decomposição	3	-	-	-	-
Densidade	2	ASTM C138	Sim		
Relaxamento de tensões	3	-	-	-	-

Figura 2.16: Plano de trabalho para qualificação de material Tipo A (OIL & GAS UK, 2015).

2.6 Procedimentos e Resultados Experimentais

Nesta seção será realizada uma revisão bibliográfica dos estudos realizados, ensaios laboratoriais e discussões dos resultados disponíveis na literatura para caracterização das pastas de cimento para operações de cimentação de poços de petróleo.

A ABNT possui uma norma com requisitos, físicos e químicos, mínimos para qualificar o cimento Portland classe G e classe especial que será utilizado em uma pasta para cimentação de poços de Petróleo. Esses requisitos estão apresentados na figura 2.17. Além dos requisitos de reologia, na figura estão definidos os critérios de aceitação para as propriedades físicas e mecânicas da pasta.

Requisitos Físicos		CPP - classe G	CPP - classe especial
Relação água/cimento (em massa)		0,44	0,46
Água livre (máximo)		5,90 %	
Resistência à compressão* (mínima)	Cura a 38°C	2,1 MPa (300 psi)	
	Cura a 60°C	10,3 MPa (1500 psi)	
Tempo de espessamento 52°C (125°F)	Limite inferior	90 minutos	
	Limite superior	120 minutos	
Consistência no período de 15 - 30 min de ensaio** (máximo)		30 Uc	
Propriedades Reológicas	Viscosidade plástica***	0,055 Pa.s (55 lbf/100ft ²)	
	Limite de escoamento à temperatura de 27°C	14,4 Pa a 33,5 Pa (30 lbf/100ft ² a 70 lbf/100ft ²)	
	Limite de escoamento à temperatura de 52°C	14,4 Pa a 38,3 Pa (30 lbf/100ft ² a 70 lbf/100ft ²)	
	Gel inicial **	12 Pa (25 lbf/100ft ²)	
	Gel final **	16,8 Pa (35 lbf/100ft ²)	

Figura 2.17: Requisitos físicos para cimento Portland – classe G e CPP – classe especial (ABNT NBR 9831, 2006).

Para qualificar o cimento Portland para poços de petróleo (CPP) a pasta é preparada apenas com água e cimento. Portanto, em pastas aditivadas, os valores de parâmetros reológicos, físicos e mecânicos serão diferentes dos apresentados na figura 2.17 e esses valores serão utilizados apenas como uma referência para comparação de ordem de grandeza.

Alguns trabalhos estudaram o efeito do envelhecimento das amostras de pasta de cimento em diversas condições de testes. O artigo de LÉCOLIER *et al.* (2010) apresentou os resultados do envelhecimento de amostras de cimento em contato com dois fluidos diferentes. O primeiro fluido é composto por hidrocarboneto, água do mar e uma mistura de gases (CH_4 , CO_2 e H_2S) que simula os fluidos encontrados

em um reservatório e o segundo fluido é composto por salmoura saturada com H_2S simulando uma situação de abandono de poço com alta concentração de H_2S . Todas as amostras de cimento possuem fator água-cimento (*fac*) de 44% e foram curadas à 80°C. O envelhecimento das amostras imersas no primeiro fluido foi realizado à 120°C e 7 MPa durante 12 meses e o envelhecimento das imersas no segundo fluido ocorreu durante 7 dias e 21 dias à 120°C e 15MPa. A resistência da pasta de cimento permaneceu praticamente constante após 1 ano de envelhecimento em fluido de reservatório. Por outro lado, a resistência à compressão reduziu significativamente após 21 dias de envelhecimento das amostras exposta à solução salina saturada com H_2S . Inicialmente a pasta possuía 47 MPa de resistência à compressão e após 21 dias reduziu para 2 MPa. A permeabilidade da pasta à água aumentou cerca de 100 vezes. A permeabilidade inicial era de $4,4 \times 10^{-5}$ mD. A mineralogia da amostra foi investigada com auxílio da difração de raios-X (DRX). Não foram identificadas as fases de elementos não hidratados, portlandita e katoíte ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$). A ausência dessas fases indica que ocorreu um processo de descalcificação do $C-S-H$ e dissolução da portlandita na matriz cimentícia. Isto explica os valores observados de permeabilidade muito elevados. Portanto, segundo os autores, para garantir o isolamento a longo prazo do o H_2S reinjetado no poço, materiais alternativos devem ser desenvolvidos para tamponamento e abandono de poços.

VRÅLSTAD *et al.* (2016), também estudaram o efeito do envelhecimento das pastas de cimento, submetidas às condições de fundo do poço, com o propósito de avaliar a integridade do sistema. A pesquisa avaliou o efeito do envelhecimento em amostras de pastas de cimento Portland classe G, sem aditivos, com *fac* de 44% e amostras de pasta de cimento Portland classe G com 35% de sílica em relação a massa de cimento (BWOC). As pastas foram curadas a 66°C (150°F) e o envelhecimento foi realizado a 100°C e 7250 psi em petróleo e em salmoura, e a 100°C e 145 MPa em salmoura H_2S durante 1, 3, 6, e 12 meses. Os testes foram realizados conforme as diretrizes da OIL & GAS UK (2015). Para as amostras expostas ao petróleo bruto, não ocorreu alteração significativa na massa, volume ou permeabilidade. Em relação as propriedades mecânicas, ocorreu uma pequena redução nos valores de resistência à tração e compressão nas amostras de pasta pura e um pequeno aumento para as amostras de pasta com sílica. Em geral, as amostras de cimento não foram significativamente afetados pela exposição ao petróleo bruto. Para as amostras expostas à salmoura, ocorreu um aumento no peso e no volume, que pode ser devido ao inchamento das amostras e hidratação da pasta em contato com a salmoura. Não foi identificada nenhuma diferença significativa entre as amostras de pasta pura e as amostras com sílica. Após o aumento inicial, aos 6 meses ocorreu uma pequena redução na massa e volume da amostra que pode ser explicado pelas reações de hidratação a longo prazo. Os

desenvolvimentos das resistências nas amostras durante a exposição à salmoura apresentaram uma tendência oposta, ou seja, ocorreu uma redução e após 6 meses foi observado um aumento nos valores de resistência à compressão e tração. A redução nas resistências pode ser justificada pelo ataque da solução de sulfato uma vez que, a salmoura possui íons sulfato e magnésio na solução e o aumento pode ser relativo a reação de hidratação prolongada da pasta principalmente na pasta com sílica. As amostras expostas à solução de salmoura com H_2S apresentaram reduções significativas na massa, volume e propriedades mecânicas. Tal fato, pode ser explicado pelo efeito de dissolução da portlandita e descalcificação da matriz cimentícia pelo ácido. Entretanto, a influência negativa do envelhecimento foi mais drástica para a pasta pura. Essa diferença na resistência entre os dois tipos de pasta se deve, provavelmente, pela natureza pozolânica da sílica.

Com o propósito de compreender o mecanismo de ataque das soluções sulfato, e sua influência nas propriedades mecânicas das pastas, RAGOUG *et al.* (2019), pesquisou a durabilidade das pastas de cimento expostas à ataque de sulfato e descalcificação quanto aos aspectos físicos e químicos. O ataque por sulfato é uma reação química e física entre os íons sulfato e a matriz de cimento endurecida que pode resultar em inchamento e fissuras na superfície da amostra da pasta resultando em redução de sua resistência mecânica. O excesso de sulfato pode resultar em uma re-precipitação da etringita devido a presença de SO_3 . O volume da etringita é maior do que o volume de monossulfoaluminato de cálcio e com isso, tensões induzidas internamente podem danificar a pasta de cimento endurecida. O trabalho estudou pastas com fator água-cimento de 0,45 e 0,60 curadas durante 12 meses em água. Após o período de cura, parte das amostras ficaram imersas em tanques com solução de sulfato de sódio com concentração de 15g/L e parte ficou imersa em banho com água (amostras de referência). A fim de avaliar a influência do ataque por sulfato nas amostras, foram realizadas análises do aspecto físico, termogravimétricas e difração de raios-X. Após 60 dias de exposição, à solução de ataque, as amostras apresentaram aparência inchada, quebradiça e com muitas fissuras. As pastas com maior *fac* se degradaram mais rapidamente. Segundo os autores, o mecanismo de degradação está associado ao princípio da pressão de cristalização na qual o cristal é formado em um pequeno poro a partir de uma solução supersaturada resultando em energia suficiente para induzir a expansão. O cristal exerce uma força expansiva suficiente para induzir tensões superiores à resistência à tração. Através das análises de TG em conjunto com o DRX das amostras curadas em água, observou-se uma redução na quantidade de $C - S - H$ na pasta após 1 ano de vida a descalcificação da matriz cimentícia. O trabalho também apresentou os resultados de DTG e DRX das amostras após dois meses em contato com a solução de ataque. As amos-

tras apresentaram modificação na composição mineralógica das amostras, ocorreu uma redução na quantidade de portlandita e aumento na quantidade de etringita. Esse resultados sugerem que ocorreu a dissolução de algum composto na solução intersticial da matriz cimentícia resultando na formação de etringita. Também foi observado o aparecimento de gipsita e consumo do monossulfoaluminato de cálcio. A partir dessa observação, o autor confirma a teoria que a etringita é formada pela dissolução do monossulfoaluminato quando se tem excesso de cálcio e sulfato na solução.

Segundo DE SOUZA (2006), a etringita e o sulfato de cálcio (gipsita) são os primeiros produtos de reação do ânion sulfato com as fases hidratadas do cimento. Durante a hidratação da pasta de cimento Portland, a gipsita proveniente do gesso, reage quimicamente com os aluminatos formando a etringita.

Após o consumo de todo o sulfato proveniente da gipsita, a etringita é convertida em monossulfoaluminato de cálcio. Entretanto, quando os produtos de hidratação do cimento entram em contato com o sulfato proveniente do meio ambiente, como a água do mar, a reação é convertida para seu estado inicial, formando novamente a etringita. Ou seja, quando é grande a disponibilidade do ânion sulfato, a etringita se torna estável. Em paralelo, ocorre o processo de descalcificação do $C-S-H$. O sulfato de sódio reage com a portlandita resultando na formação de gipsita. A formação da etringita e gipsita são alguns dos responsáveis pelo processo de deteriorização da pasta de cimento por meio do ataque por sulfatos.

No trabalho de LIVERSIDGE (2006) foram apresentados dois tipos de sistemas cimentícios recomendados para serem utilizados em operações de abandono:

- a. Pasta Flexível e Expansível, baseado em uma distribuição granulométrica trimodal e uma fração de sólidos muito alta.
- b. Pasta de cimento convencional com agente de expansão: cimento Classe G com adição de 2% a 2,5% BWOC de agente expansível, gerando cerca de 0,8% de expansão

As propriedades desses sistemas foram comparadas com uma pasta convencional (cimento Classe G). O autor observou que a pasta flexível e expansível foi o sistema cimentício que mais se ajustou aos requisitos para novos materiais tamponantes. É um material resiliente à tensão de ruptura, resistente à formação de microanulares e às variações de temperatura e pressão garantindo desta forma, a integridade e isolamento do poço a longo prazo. Além disso, devido a sua baixa permeabilidade resiste aos ataques de fluidos corrosivo. Desta forma, esta pasta é uma potencial candidata para o uso em operações de abandono permanente de poços (LIVERSIDGE *et al.*, 2007).

O outro sistema utilizado em operações de abandono de poços, cimento classe G com agente de expansão, também foi testado em laboratório. Foi adicionado 2.5%

de agente expansível à pasta. Com a adição deste agente expansível a pasta expande cerca de 0.8% e com isso, a probabilidade de ocorrer retração do cimento classe G reduz com o tempo. (D. Liversidge, 2006) concluiu que o sistema cimentício flexível e expansível provou ser uma solução eficaz para se utilizar como isolamento a longo prazo em abandono de poços. Entretanto, em seu artigo não foram apresentados os ensaios realizados, as condições de teste e os resultados obtidos nesses testes.

JAMES *et al.* (2010), estudaram pastas de cimento flexíveis e expansíveis para operações de abandono de poços. Dois sistemas foram avaliados. Um dos sistemas continha um aditivo de látex para o controle da migração de gás e de filtrado e fator água / cimento de 0,39. O *blend* utilizado possui 50%, em volume, de partículas flexíveis e sílica e 50% de cimento Portland classe G. Foi adicionado 5% de agente de expansão, MgO , à esse sistema de pasta. O outro sistema estudado possuía fator água/cimento de 0,83, e o dobro do volume de sílica e partículas flexíveis no *blend* do que a primeira formulação. O segundo sistema foi formulado com alto fator água/cimento para que a pasta expanda mesmo sem contato com água do meio externo. O controle de perda de fluido para este sistema foi fornecido por um aditivo de microgel polimérico. Na tabela 2.6, estão os valores encontrados nos ensaios de caracterização das pasta em seu estado fluido.

Tabela 2.6: Propriedades das pastas estudadas (JAMES *et al.*, 2010)

Propriedade	Sistema A	Sistema B
<i>fac</i>	0,39	0,83
Agente de Expansão (%)	5	15
Viscosidade Plástica (cP)	182	105
Limite de escoamento (Pa)	3,7	9,7
Gel Inicial (Pa)	4,3	6,7
Gel final (Pa)	19,6	8,1
Filtrado à 60°C (mL)	20	11
Tempo de Espessamento	9h	6h40
Expansão Linear em 7 dias (%)	0,06%	0,41%

Na pesquisa de JAMES *et al.* (2010), foram apresentados os resultados dos ensaios experimentais em larga e pequena escala de um tampão de cimento utilizando o sistema A e o sistema B. Os testes com simuladores físicos, consistem em colocar um tampão de cimento em uma grande célula e medir o fluxo de gás através desse tampão em diferentes diferenciais de pressões. Em ambas escalas de teste, o sistema A apresentou migração de gás imediata quando a célula foi submetida a um diferencial de pressão. O sistema B começou dar passagem ao gás em um diferencial de pressão de aproximadamente 1 MPa. Através da quantidade de gás migrado, foi

possível estimar a permeabilidade do tampão. A permeabilidade efetiva estimada do tampão do sistema A foi de 2,6 mD e do sistema B foi de inferior a 0,01 mD. Segundos os autores, a pasta de cimento flexível e expansível utilizada em operações de cimentação primária (sistema A) não é suficiente para evitar a migração do gás e garantir o selo hidráulico.

No trabalho EKPE *et al.* (2010), as pastas flexíveis e expansíveis foram estudadas para utilização em cenários de poços HPHT (*high-pressure/high temperatures*). A pasta foi caracterizada em seu estado fluido através de testes laboratoriais. A formulação da pasta do cimento flexível e expansível contém material flexível, agente de expansão, e aditivos convencionais, como dispersante, antiespumante, retardadores e controlador de migração de gás. As pastas foram testadas na temperatura de fundo do poço de 144°C (291°F). O tempo de espessamento para atingir uma consistência de 100 Uc foi de 7 horas e 16 min. Foram realizados os ensaios de resistência à compressão em corpos de prova cúbicos. A expansão linear da pasta foi medida em um molde de anel metálico por 16 dias na temperatura de BHST. A pasta apresentou expansão linear e resistência à compressão aproximadamente de 0,8% e de 7,58 MPa (1100 psi), respectivamente. Os autores avaliaram o desempenho da pasta em campo e realizam perfilagem CBL/VDL confirmando boa qualidade da cimentação e a não formação de microanulares. A expansão linear e o baixo módulo de elasticidade da pasta demonstraram ser eficazes para evitar microanulares e manter o isolamento hidráulicos após ciclos de pressão e temperatura.

WU *et al.* (2014) também realizaram testes com pastas flexíveis e expansíveis. A pesquisa foi realizada pra qualificar novas pastas de cimento para utilização em poços de armazenamento de gás. As pastas de cimento convencional não possuem resistência à tração e compressão em cenários de poços com mudanças de temperatura e pressão devido as operações de injeção e produção. São induzidas tensões na bainha de cimento que pode comprometer a integridade do poço desta forma, o trabalho estudou pastas de cimento flexíveis e expansíveis. Os autores realizaram ensaios de determinação das propriedades reológicas de uma pasta flexível e expansível formulada com o mesmo tipo de *blend* utilizado nesta pesquisa. A pasta estudada possui massa específica de 14,2 lb/gal (1,7 g/cm³) e os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento na BHCT (40°C) são respectivamente: 244,7 cP e 24,65 lbf/100pe² (11,8 Pa). No estado fluido, a pasta apresentou fluido livre zero, filtrado de 38 mL/30min e tempo de espessamento de 5 horas e 14 minutos enquanto, no estado endurecido os valores determinados de propriedades mecânicas foram de resistência à compressão (BHST) de 25 MPa e resistência à tração de 2,21 MPa. Através da perfilagem CBL/VDL (*cement bond log/variable density log*), se comprovaram a boa qualidade da cimentação e sem microanulares em operações de cimentação com pastas de cimento flexíveis e expansíveis.

Com o objetivo de analisar a influência dos aditivos de expansão em uma pasta de cimento, MAZUROK *et al.* (2017) estudaram a influência do aditivo de expansão, MgO e CaO nas propriedades de expansão e mecânicas da pasta. Segundo os autores, o óxido de cálcio possui propriedades mais expansivas do que o óxido de magnésio (figura 2.18). O produto de reação do MgO com a fase aquosa da pasta de cimento é o $Mg(OH)_2$ que possui volume superior ao óxido de magnésio. Sua pesquisa concluiu que as pastas de cimento com óxido de cálcio são caracterizadas por uma expansão significativa maior do que a pasta com óxido de magnésio (figura 2.18).

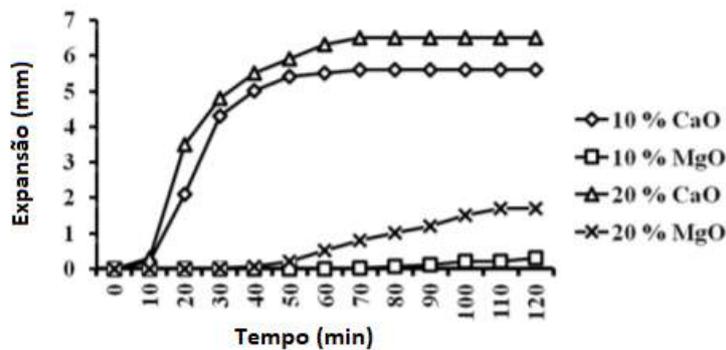


Figura 2.18: Impacto do MgO e CaO na expansão de pastas de cimento (MAZUROK *et al.*, 2017)

As pastas com óxido de magnésio, apresentaram uma queda significativa nos valores de resistência à compressão com a adição do agente de expansão na formulação da pasta. Sem o aditivo, a pasta apresentou resistência à compressão de 41,8 MPa, com 28 dias de cura, e com a adição de óxido de magnésio à pasta, a resistência reduziram para 20 MPa com 10% de MgO , e 5MPa com 20% de MgO , ou seja, uma redução de 52% e 88%, respectivamente. Enquanto a influência do óxido de cálcio nas propriedades mecânicas da pasta foi menos drástica. A pasta CaO apresentaram resistência à compressão de 33,3 MPa e 28,4 MPa com 10% e 20% de aditivo, respectivamente.

Os resultados obtidos demonstraram que a introdução do óxido de cálcio à pasta de cimento resulta na formação de uma grande quantidade de hidróxido de cálcio que participa do processo de formação de hidrossilicatos de cálcio. Essa é uma possível explicação para a redução menos significativa nas propriedades mecânicas da pasta uma vez que, o óxido de magnésio participa da reação de formação do $M - S - H$ que possui resistência bem inferior ao $C - S - H$. Outro resultado obtido, foi em relação à cinética de expansão.

O processo de expansão das pastas com MgO se inicia tardiamente quando comparado a uma pasta com CaO . Os autores concluíram que o uso de óxido de

magnésio como o aditivo de expansão é desvantajoso, devido sua expansão insignificante e a influência negativa nas propriedades mecânicas da pasta. Ainda sobre pastas flexíveis e expansíveis, pode-se observar na figura 2.19 que os valores dos módulos de elasticidade das pastas flexíveis e expansíveis aumentam praticamente 100% após o período de envelhecimento. A pasta estudada possui a mesma tecnologia de empacotamento de partículas tri-modal utilizada nesta pesquisa.

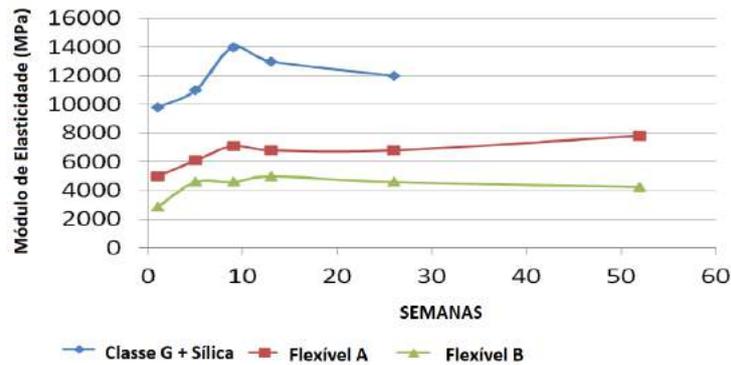


Figura 2.19: Módulos de elasticidades das pastas flexíveis após envelhecimento (SCHLUMBERGER)

BALDISSERA *et al.* (2017), estudaram os efeitos do endurecedor em um compósito cimento-resina. O cimento Portland empregado em poços de injeção de CO_2 é fortemente suscetível a ataques ácidos que levam à deterioração a longo prazo. O trabalho investigou a degradação química de compósitos baseados em uma mistura de resina epóxi (com e sem um endurecedor) e pasta de cimento Portland quando exposto ao CO_2 , visando fornecer um novo cimento modificado com polímero com melhor resistência química. O experimento de degradação de CO_2 foi conduzido com CO_2 dissolvido a $70^\circ C$ e 725 psi (5MPa). Os resultados mostraram que compósitos contendo endurecedor apresentaram menor degradação pelo CO_2 quando comparado aos compósitos com resinas epóxi em endurecedor. Alguns desses compósitos apresentam camada degradada do que o cimento Portland puro.

A pasta de cimento Portland utilizada em poços de injeção e armazenamento de CO_2 é fortemente suscetível a ataques ácidos, causando impactos negativos na integridade do poço a longo prazo. O CO_2 pode se difundir através da matriz de cimento e dependendo da estrutura de poros e saturação de água nos poros, pode ser muito agressivo. Quando o CO_2 se dissolve na água dentro dos poros, forma o ácido carbônico (H_2CO_3) que reage com a portlandita ($Ca(OH)_2$). A reação de carbonatação do $Ca(OH)_2$ na formação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) que pode ser convertido em bicarbonato de cálcio ($Ca(HCO_3)_2$) (alta solubilidade). Desta forma, as misturas poliméricas são incorporadas na pasta de cimento pois a fase

polimérica produz materiais cimentícios com propriedades mecânicas e químicas superiores em comparação com sistemas de pasta de cimento Portland. Durante o endurecimento desses compósitos ocorre a hidratação do cimento e formação de pontes ou filmes poliméricos. Essas pontes de polímero podem atuar como agentes de ligação, melhorando a coesão interna da pasta de cimento e conseqüentemente reduzindo a formação de fissuras.

As resinas epóxi têm sido amplamente utilizadas como aditivos de pasta de cimento devido a resistência mecânica superior às pastas de cimento e propriedades resistentes a produtos químicos. Normalmente, resinas epóxi requerem de um endurecedor, que geralmente são aminas ou ácidos orgânicos, para iniciar o processo de cura e para formar redes reticuladas. Segundo BALDISSERA *et al.* (2017), alguns estudos têm apontado que a resina epóxi pode curar na presença de íons hidróxido como o $Ca(OH)_2$ formado a partir da hidratação da pasta de cimento Portland. Também foi verificado que a profundidade de carbonatação de pastas de cimento epóxi sem endurecedor, que foram expostos a ambientes externos e internos durante um ano, é consideravelmente menor do que a pasta de cimento com a resina epóxi sem o endurecedor na mesma relação polímero-cimento. Em seu trabalho, foi verificado que ocorreu uma grande carbonatação na pasta que não continha o endurecedor devido a lixiviação de parte da resina da matriz cimentícia para a fase aquosa formando caminhos preferenciais para a percolação do ácido carbônico presente na água.

As curvas DTG das resinas epóxi puras apresentadas por BALDISSERA *et al.* (2017) se encontram na figura 2.20 .

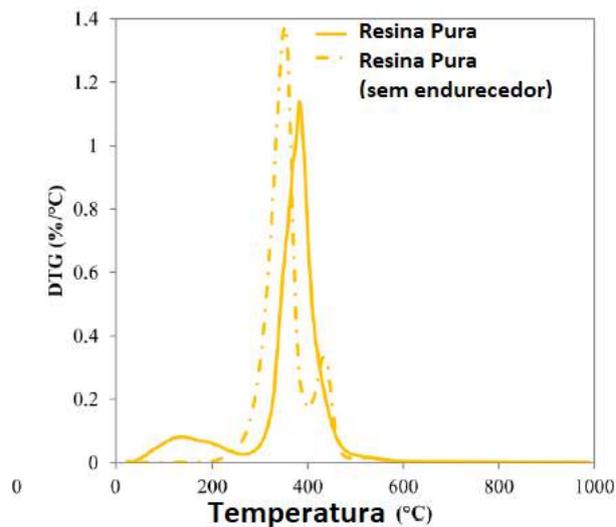


Figura 2.20: Curva DTG da resina pura com e sem endurecedor (BALDISSERA *et al.*, 2017)

Para a mistura epóxi pura sem endurecedor foram observados dois picos de degradação. A primeira etapa de decomposição é atribuído à degradação das cadeias poliméricas da resina epóxi DGEBA, em aproximadamente à 355°C e a segunda etapa de decomposição em 440°C das cadeias poliméricas da EPN resina epóxi.

Para a mistura epóxi pura com endurecedor, a primeira etapa de decomposição foi observada em torno de 135°C, sendo atribuída à perda de umidade e degradação de oligômeros ou endurecedor não reagido. A segunda etapa de decomposição ocorreu em 385°C devido a degradação das cadeias poliméricas de DGEBA e EPN da resina epóxi.

Também através das curvas de DTG foi observado uma maior carbonatação nas amostras dos compósitos de cimento com resina sem endurecedor (figura 2.21).

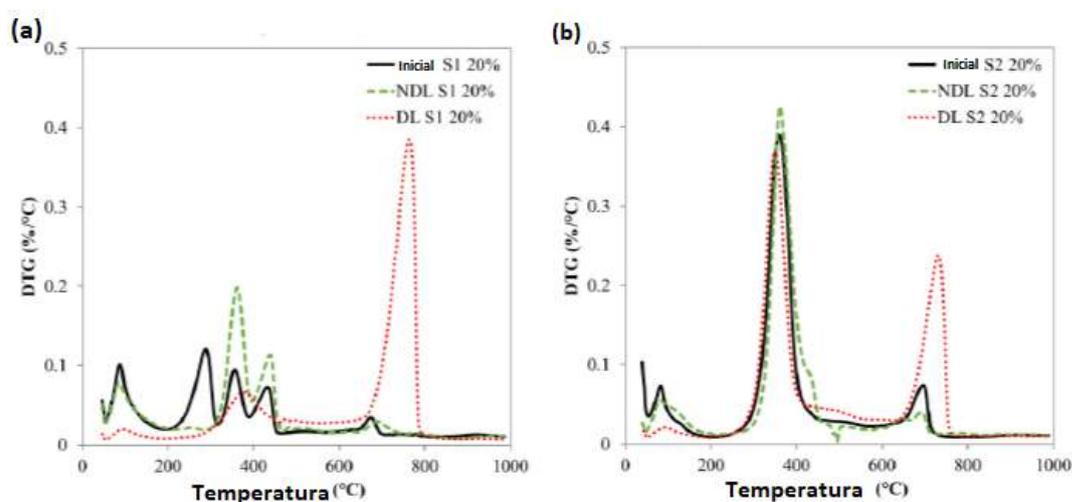


Figura 2.21: Curva DTG do compósito cimento com resina com endurecedor (a) e sem endurecedor (b) (BALDISSERA *et al.*, 2017)

O compósito estudado, que não continha endurecedor em sua formulação, apresentou maior carbonatação na camada degradada como pode ser observado na figura 2.21 (a).

AL-YAMI *et al.* (2018a), apresentou em seu trabalho algumas propriedades das resinas estudadas para utilização em operações de *workover*. Foram avaliadas as resinas epóxi do tipo 1 e do tipo 2. A temperatura do ponto de fulgor para a resina do tipo 1 foi de 78°C (173 °F) e para resina do tipo 2 foi maior que 93°C (200°F). O sistema com a mistura da resina tipo 1 e tipo 2, apresentou tempo de espessamento de 3 hora à temperatura de 30°C (86°F).

Na tabela 2.7 se encontram os valores das leituras dos parâmetros reológicos da resina epóxi.

Tabela 2.7: Leituras reológicas da resina epóxi (AL-YAMI *et al.*, 2018b).

RPM	Resina Epoxi
300	25
200	26
100	9
6	2
3	2

Em seu outro artigo, AL-YAMI *et al.* (2018b) estudaram a cinética de degradação térmica do sistema de resina epóxi. A temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema foi determinada pela análise DSC. Os resultados indicaram que a T_g de uma amostra de resina curada a 121°C (250°F) é de aproximadamente de 127°C (260°F). Na pesquisa, os autores realizaram testes acelerados para determinação da vida útil da resina em diferentes temperaturas (figura 2.22).

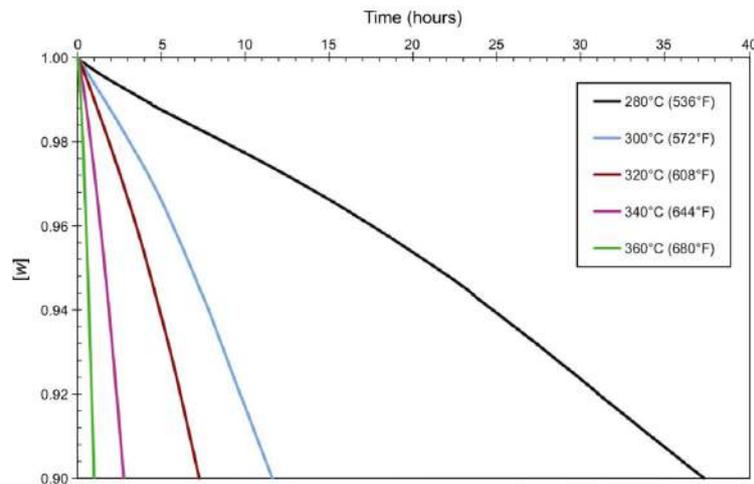


Figura 2.22: Influência da temperatura na taxa de degradação da resina

Pode-se observar que a taxa de degradação da resina aumenta rapidamente com o aumento de temperatura.

A cinética de degradação da resina segue a lei de Arrhenius e sua determinação é importante para prever o tempo de vida útil da resina.

$$K = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

onde:

k - Taxa de reação;

A - Fator pré-exponencial;

E_a - Energia de ativação da reação;

R - Constante universal dos gases;

T - Temperatura absoluta.

A energia de ativação pode ser obtida pelo gráfico de perda de massa *versus* o tempo.

$$\ln(K[w]) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.10)$$

onde:

$$K[w] = -\frac{dw}{dt} \quad (2.11)$$

O sistema de resina epóxi possui tempo de vida útil finito entre 160 e 300 anos.

Visando comprovar que a adição de resina à pasta de cimento melhoram suas propriedades mecânicas, os autores realizaram ensaios da pasta de cimento com 12%, em volume, de resina.

As propriedades mecânicas foram determinadas na temperatura simulada de colocação da pasta de 168 °F e pressão de 3.000 psi. As amostras de pasta convencional e cimento-resina com massa específica de 15,8 lb/gal, foram curadas por 7 dias. Os resultados dos testes mecânicos indicam uma melhora global nas propriedades da pasta com resina quando comparado à pasta convencional. As melhorias nos valores de aderência, resistência à compressão, resistência à tração e módulo de elasticidade foram de 66, 32, 7 e 10%, respectivamente. Tal fato pode ser explicado por causa da maior resistência à compressão, maior capacidade elástica, e maior capacidade de adesão da resina epóxi comparada às pastas de cimento convencionais. Na tabela 2.8 estão apresentados os valores das propriedades mecânicas determinadas.

O trabalho também apresentou o resultados de aderência da pasta de cimento com resina após processo de envelhecimento por 30 dias em câmara de cura à temperatura de 225°F e pressão de 3000 psi. O desempenho das pastas, quanto às forças de adesão apresentou uma melhora após o envelhecimento sendo que, o valor encontrado para a pasta com resina foi aproximadamente de 15% superior ao da pasta convencional.

Tabela 2.8: Propriedades mecânicas das pastas curadas à 168°F e 3000 psi AL-YAMI *et al.* (2018b)

Sistema	RC (psi)	E (Mpsi)	RT (psi)	Aderência (psi)
Pasta convencional	5.003	1,54	345	320
Pasta cimento-resina	6.587	1,38	368	532

Onde:

RC - Resistência à compressão;

RT - Resistência à tração;

E - Módulo de Elasticidade.

A resina epóxi líquida é incorporada à pasta de cimento no seu estado fluido. Após o endurecimento da pasta, a resina se distribui pela matriz cimentícia conforme a imagem da figura 2.23. .

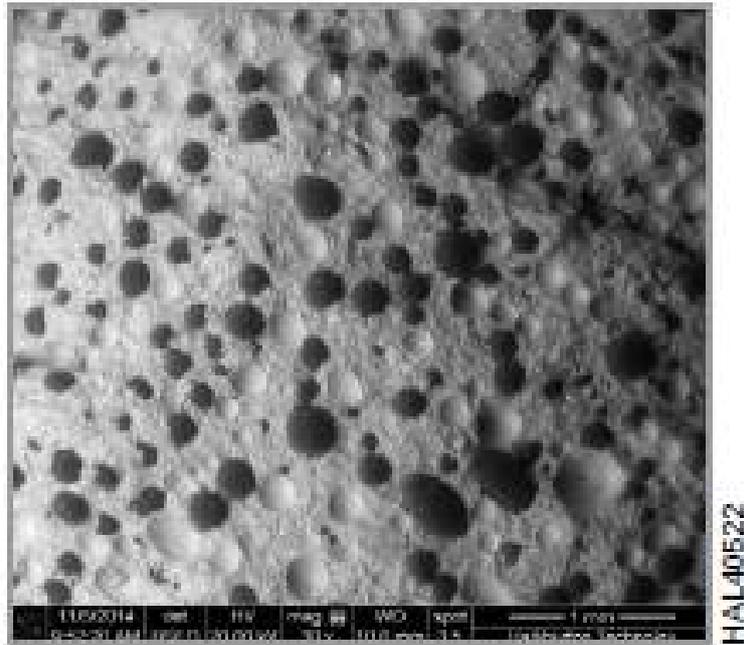


Figura 2.23: Microscopia eletrônica de varredura da pasta de cimento com 20% de resina epóxi (HALLIBURTON, 2015)

Capítulo 3

Metodologia e Procedimentos Experimentais

3.1 Seleção dos Sistemas Estudados

3.1.1 Abandono through-tubing (TT) com flexitubo

A escolha de alguns dos sistemas cimentícios estudados nesta pesquisa, para serem utilizados como tampões de abandono em operações through-tubing com flexitubo, foi baseada no artigo de (LIVERSIDGE *et al.*, 2007) no qual dois sistemas de pasta foram projetados e testados com a finalidade de satisfazer os requisitos para qualificação de novos materiais tamponantes da OIL & GAS UK (2015).

Portanto, neste projeto de pesquisa foi realizada uma investigação experimental em três sistemas tamponantes para qualificação de materiais tamponantes para operações de tamponamento TT com flexitubo.

Os sistemas de pastas (a), (b) e (c) foram definidos a partir do estudo de (LIVERSIDGE *et al.*, 2007).

- a. Pasta Convencional
- b. Pasta Expansível
- c. Pasta Flexível e Expansível com 4% de agente expansivo (%BWOC - *By Weight of Cement*)

As pastas convencional, expansível e flexível/expansível foram projetadas para atender às condições de poço dos campos onde são atualmente realizadas, pela PETROBRAS, as campanhas de abandono through-tubing com a utilização de flexitubo. Foram consideradas as seguintes temperaturas de poço.

- Temperatura estática no poço - BHST ($^{\circ}\text{F}/^{\circ}\text{C}$) = 174/79
- Temperatura de circulação no poço - BHCT ($^{\circ}\text{F}/^{\circ}\text{C}$) = 153/67

Como o diâmetro dos flexitubos são muito menores do que os diâmetros do revestimento ou da coluna de trabalho, alguns cuidados em relação à pasta precisam ser tomados. As perdas de carga na coluna de flexitubo são grandes em virtude do seu diâmetro reduzido e longa extensão conseqüentemente, é gerado maior calor por atrito com a parede da tubulação (DE SOUZA *et al.*, 2015b).

Para a realização dos ensaios foram utilizadas as rampas de temperatura e pressão para colocação da pasta no poço na temperatura de BHCT e cura da pasta na temperatura de BHST conforme as tabelas 3.1 e 3.2. Essas temperaturas foram obtidas através das leituras de sensores colocados na coluna durante algumas operações com flexitubo em um poço da PETROBRAS.

Tabela 3.1: Rampa temperatura e pressão para a colocação da pasta

t(min)	0	20	40	40	1	9
T (°F)	80	100	113	86	73	153
P(psi)	15	15	15	3000	3000	3000

Tabela 3.2: Rampa temperatura e pressão para cura da pasta

t(min)	0	20	40	40	1	9	720	720
T (°F)	80	100	113	86	73	153	164	174
P(psi)	15	15	15	3000	3000	3000	3000	3000

A seguir serão apresentadas as composições das pastas convencional, expansível e flexível/expansível.

Pasta Convencional

A pasta convencional é utilizada em diversas operações de cimentação, inclusive em operações de tamponamento para abandono de poços. Nesta pesquisa, a pasta convencional foi utilizada como pasta de referência pois é o sistema tamponante atualmente utilizado pela PETROBRAS. A pasta estudada possui peso específico $1,89 \text{ g/cm}^3$ ($15,8 \text{ lb/gal}$) e é composta por cimento Portland Classe G, água, anti-espumante, retardador de pega, dispersante, controlador de filtrado e viscosificante.

A pasta foi projetada para atender as características necessárias para a sua utilização em uma operação de abandono de poços. O projeto da pasta convencional se encontra na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Dosagem da Pasta Convencional.

Componente	Concentração	Massa específica (g/cm^3)
Fator água-cimento	42,91%	-
Cimento Portland Classe G	68,7%	3,17
Água industrial	5,105 gps	0,997
Antiespumante	0,020 gps	1,007
Dispersante	0,060 gps	1,250
Controlador de filtrado	0,150 gps	1,079
Retardador	0,030 gps	1,259
Viscosificante	0,015	1,714%

Pasta Expansível

As mudanças nas condições de poço podem induzir tensões, na pasta de cimento endurecida, suficientes para prejudicar a integridade da bainha de cimento resultando, por exemplo, no surgimento de microanulares no poço. Para quantificar essas tensões e definir o projeto da pasta de cimento, são realizadas modelagens numéricas em função da geometria do poço, temperatura e pressão do poço, propriedades mecânicas da pasta de cimento endurecida e propriedades mecânicas da formação. É desejável que a pasta de cimento, após o seu endurecimento, possua um módulo de *Young* baixo e que ocorra a expansão da pasta após a fase de endurecimento para garantir a integridade do poço.

O material expansivo possui a propriedade de expandir a pasta de cimento curada contra uma formação mais dura, reduzindo o risco de formação de microanulares entre o revestimento e a pasta de cimento por causa da expansão linear contra a formação (WU *et al.*, 2014) (ver figura 3.1).

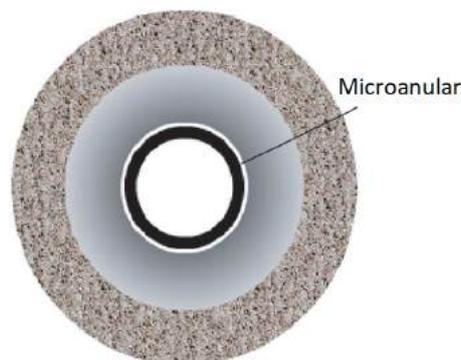


Figura 3.1: Ilustração de formação de microanular (WU *et al.*, 2014).

Como o objetivo deste projeto é qualificar sistemas de pasta para tamponamento em operações de abandono, foi projetada uma pasta de cimento com os mesmos

aditivos utilizados em uma pasta convencional com a adição de um agente expansivo para evitar a formação de microanulares e manter o isolamento do poço a longo prazo. A dosagem da pasta expansível se encontra na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Dosagem da Pasta Expansível.

Componente	Concentração	Massa específica (g/cm^3)
Fator água-cimento	44,58%	-
Cimento Portland Classe G	65,8	3,169%
Água industrial	5,489 gps	0,997
Antiespumante	0,002 gps	1,023
Viscosificante	0,200 gps	2,48
Dispersante	0,040 gps	1,218
Controlador de filtrado	0,20 gps	1,077
Retardador	0,060 gps	1,255
Agente expansivo (MgO)	4%	3,559

Pasta Flexível e Expansível

Esse sistema de pasta possui partículas flexíveis que são projetadas para aumentar a flexibilidade da pasta de cimento, ou seja, diminuir o valor do módulo de *Young*. As partículas flexíveis são selecionadas de acordo com os requisitos de poço, temperatura, pressão e eventos que ocorrem no poço após a colocação da pasta. Esse sistema também contém agentes de expansão, que são projetados para reduzir a probabilidade de formação de microanulares no poço. As partículas flexíveis em conjunto com os agentes expansíveis melhoram a aderência entre a pasta de cimento e o revestimento/formação. No gráfico da figura 3.2 é possível verificar que, para pastas de cimento com módulos de *Young* inferiores ao módulo de *Young* da formação (7000 MPa), é necessário uma expansão linear menor para selar um microanular dado. Neste exemplo, a companhia de serviço, considerou um cenário de resfriamento do poço para a formação de microanular entre o revestimento e o cimento .

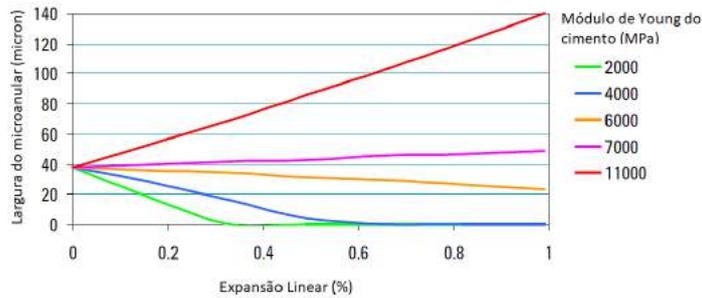


Figura 3.2: Influência do módulo de *Young* e expansão linear da pasta na vedação de microanulares (SCHLUMBERGER, 2012).

Foram selecionados três tipos de partículas, com granulometrias diferentes (grossa, média e fina), para a fabricação desse *blend* prioritário. A tecnologia utilizada na fabricação deste *blend* é conhecida como empacotamento denso trimodal. Com às diferentes granulometrias das partículas adotadas, os grãos finos preenchem os vazios gerados pelo grãos médios, que por sua vez preenchem os vazios gerados pelos grãos maiores. Por consequência do empacotamento da mistura granular seco, ocorre a redução da necessidade de água para o preparo da pasta (WU *et al.*, 2014). Este sistema produz uma pasta com baixo fator água/cimento e alto teor de sólidos. Desta forma, é possível projetar pastas de cimento com alto desempenho.

Esta tecnologia produz uma pasta com alto teor de sólidos e conseqüentemente, proporciona à pasta endurecida uma maior flexibilidade, menor permeabilidade da pasta e maior resistência aos fluidos corrosivos em relação a uma pasta convencional. O objetivo desse sistema de pasta é melhorar o isolamento dos intervalos do poço, ajustando as propriedades mecânicas e o valor de expansão da pasta com o propósito de atender os requisitos de durabilidade da pasta a longo prazo e desta forma, garantir o isolamento efetivo dos intervalos. O sistema de pasta flexível e expansível foi projetado para aperfeiçoar as propriedades mecânicas da pasta curada e desta forma, aumentar a sua resistência nas condições de poço (pressão e temperatura), em comparação ao sistema de pasta convencional, e manter a integridade da bainha de cimento. A faixa de temperatura das partículas flexíveis é de 40 °F (4°C) - 482 °F (250°C) e a faixa de temperatura do agente de expansão é de 80°F (27°C) - 400 °F (204°C).

Neste projeto de pesquisa, foi utilizada uma mistura de sólidos para o preparo da pasta flexível e expansível, cuja composição de sólidos se encontra na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composição dos sólidos da mistura (*Blend*).

Componente	% em peso
Sílica Cristalina	60 - 100
Cimento Portland Classe G	35
Óxido de Cálcio Magnésio	10 - 30

A pasta, de massa específica de $1,89 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal), foi preparada por meio da mistura do *blend* com água industrial, aditivos e agente expansivo. A sua composição se encontra na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Dosagem da Pasta Flexível e Expansível.

Componente	Concentração	Massa específica (g/cm^3)
Fator água-cimento	22,67%	-
<i>Blend</i> de cimento Portland Classe G	74%	2,533
Água industrial	3,824 gps	0,997
Antiespumante	0,050 gps	1,003
Viscosificante	0,150 gps	2,52
Dispersante	0,070 gps	1,242
Bloqueador de gás	0,80 gps	1,019
Retardador	0,040 gps	1,182
Agente expansivo (MgO)	4%	3,53

Em seguida, os sistemas tamponantes avaliados experimentalmente na pesquisa destinados ao abandono convencional de poço serão apresentados.

3.1.2 Abandono Convencional

O abandono convencional consiste no conjunto de as operações de tamponamento de poços que utilizam os métodos de tampão balanceado ou tampão por injeção direta para colocação da pasta na profundidade desejada. O sistema de pasta de Cimento Portland Classe G é o mais utilizado pela PETROBRAS em operações de tamponamento convencionais.

Devido as limitações apresentadas pela pasta convencional, discutidas anteriormente, neste projeto de pesquisa foram estudados dois sistemas de pasta com grande potencial para substituir o uso da pasta convencional em operações de tamponamento de poços.

- Compósito de cimento Portland Classe G com 20% de resina epóxi.

- Sistema de Resina epóxi.

As pastas foram projetadas para atender as condições de poço dos campos onde estão sendo realizadas as campanhas de abandono. Foram consideradas as seguintes temperaturas de poço.

- Temperatura estática no poço (BHST) = 66°C (150°F);
- Temperatura de circulação no poço (BHCT) = 49°C (120°F).

Para a realização dos ensaios foram utilizadas as rampas de temperatura e pressão para colocação da pasta no poço e cura da pasta conforme as tabelas 3.7 e 3.8, respectivamente. Esses valores foram obtidos através de simulações termo-hidráulicas.

Tabela 3.7: Rampa temperatura e pressão para a colocação da pasta

t(min)	0	50
T (°F)	80	120
P(psi)	0	3900

Tabela 3.8: Rampa temperatura e pressão para cura da pasta

t(min)	0	50	1440
T (°F)	80	120	150
P(psi)	15	3900	3900

Nos próximos subitens do trabalho, os sistemas tamponantes destinados ao abandono convencional de poços, estudados serão apresentados.

Sistema com Resina Epoxi

As propriedades da resina, como densidade, elasticidade e resistência mecânica, melhoram as características da operação cimentação para atender a uma variedade de desafios de poço. A resina pode ser aplicada em diversas operações de cimentação:

- Compressão de cimento;
- Preenchimento de canais ou microanulares;
- Correção de fissuras na bainha de cimento;
- Tamponamento de poços;
- Correção de vazamentos de revestimentos;

- Redução de problemas de migração de gás;
- Correção de vazamentos em topo de liner;
- Correção de perda de integridade;
- Correção de vazamento em tampões de cimento.

Uma das principais vantagens do uso de resina epoxi em poços de petróleo é a sua capacidade de formular sistemas completamente livres de sólidos. Em operações de correção da cimentação com pasta de cimento convencional, por exemplo, existe um fator limitante que é o tamanho das partículas presentes na pasta de cimento. A presença de partículas de granulometria mais grosseira na pasta convencional pode inviabilizar o seu bombeamento no poço para correção de cimentação. A resina também se mostra eficiente para combater fluxo de gás pelo anular, pois este material é capaz de penetrar no canal e percorrer longas distâncias até isolar o vazamento.

Após a sua colocação, a resina se transforma do estado líquido, para um estado de líquido de alta viscosidade, depois para um material viscoelástico e, finalmente, para um sólido de alta resistência à compressão, com a capacidade de suportar grandes deformações devido à reação de reticulação. Ao contrário da pasta de cimento, durante todo o processo de mudança de fase, líquido para sólido, a resina transmite continuamente a pressão hidrostática (URDANETA *et al.*, 2015).

A resina utilizada neste projeto é do tipo epóxi termoestável, que endurece quando misturada com um agente catalisador. Esse agente catalisador, também conhecido como agente reticulador, é responsável pelo processo de reticulação interna (cura da pasta), quando a resina é submetida ao aumento de temperatura. Na mistura da resina também é adicionado o acelerador que é responsável por ajustar o tempo de espessamento e resistência da pasta

As características das resinas dependem do tipo e quantidade de agente de cura que juntos formam redes reticulares. Esses agentes de cura são denominados de endurecedores e transformam o sistema em um material entrelaçado, insolúvel e resistente (SANTOS, 2017). A viscosidade da resina reduz com o aumento da temperatura mas deve-se observar se a viscosidade da resina aumenta durante o seu bombeio em poços em águas profundas devido a diminuição da temperatura da pasta. A resina utilizada neste projeto pode ser aplicada em temperatura que variam entre 60°F (15,5°C) até 275°F (135°C). Neste projeto também foi avaliada a degradação da pasta de resinas epóxi com o aumento da temperatura. Foram realizados ensaios de análise termogravimétrica / análise termogravimétrica diferencial, TGA/DTG, para avaliar a estabilidade térmica das resinas curadas e as principais perdas de massa em função da temperatura.

A resina é imiscível com a água e normalmente é preparada em tanque de pré-mistura, sendo que os endurecedores e aceleradores são adicionados somente no momento da injeção do sistema tamponante para o poço. Diferentemente das pasta de cimento, que possuem comportamento reológico plástico de *Bingham*, os sistemas de resinas exibem comportamento reológico Newtoniano e têm pouco ou nenhuma tensão de escoamento (HALLIBURTON, 2015).

Neste trabalho foi estudado o sistema de resina epóxi com a formulação apresentada na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Composição do sistema de resina.

Componente	% em resina
Resina epoxi tipo 1 (Butil diglicidil éter)	100,0
Agente de cura (endurecedor)	27,00
Acelerador	1,30

Pasta de Cimento com Resina

Uma desvantagem da utilização da resina em operações de tamponamento de poços é seu custo elevado. Portanto, uma alternativa para o seu uso em operação de tamponamento de poços, com um custo menor, é a combinação da resina com a pasta de cimento Portland Classe G. Este compósito é considerado como um elemento de barreira permanente. Normalmente, neste caso o percentual volumétrico de resina varia entre 10 a 30 %, em relação ao volume de pasta de cimento. Nestas proporções, as propriedades de resistência à aderência, permeabilidade e a relação módulo de elasticidade e resistência à compressão são otimizadas.

A mistura de 20 % de resina na pasta de cimento modifica algumas propriedades específicas suficientes para melhorar o desempenho do sistema de cimento. A resina, a longo prazo, melhora o desempenho da bainha de cimento como, por exemplo, promove o aumento da sua resistência à compressão e resistência ao cisalhamento além de proporcionar menor módulo de *Young* e maior ductilidade da pasta, ao compará-la a uma pasta convencional. A permeabilidade da pasta convencional também pode ser significativamente reduzida devido à incorporação de resina no projeto. O sistema cimento com resina forma uma matriz densa e altamente reticulada. A extensão da reação de reticulação é determinada principalmente pelo volume, temperatura e tempo. A distribuição de resina ao longo da pasta atua como amortecedores entre as partículas do cimento, aumentando a ductilidade e a resiliência para suportar o estresse causado por eventos indutores de carga ao longo da vida útil do poço.

O sistema de pasta de cimento com resina desta pesquisa possui massa específica $1,74 \text{ g/cm}^3$ ($14,5 \text{ lb/gal}$), e é uma mistura proprietária de uma resina tolerante à água, com cimento Portland Classe G e aditivos (tabela 3.10). Esta mistura é compatível com vários aditivos, permitindo que o sistema de cimentício seja personalizado para operações específicas de cimentação de poços. A adição de resina à pasta de cimento tem a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas em comparação com a pasta de cimento base (convencional).

Tabela 3.10: Dosagem da Pasta de cimento com resina.

Componente	Concentração	Massa específica (g/cm^3)
Fator água-cimento	26,57%	-
Cimento Portland Classe G	66,9%	3,17
Água industrial	5,335 gps	0,9975
Agente de suspensão	0,030%	1,9
Antiespumante	0,030 gps	0,917
Controlador de Filtrado	0,100 gps	1,105
Retardador	0,050 gps	71,203
Resina epóxi tipo 1 (Butil diglicidil éter)	12,24 %	1,138
Resina epóxi tipo 2 (Éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol)	4,075%	1,089
Agente de cura da resina (endurecedor)	4,716%	1,018

3.2 Metodologia

Com base na pesquisa bibliográfica sobre os novos sistemas de pastas, o presente trabalho realizou o estudo de cinco sistemas de pastas para tamponamento em operações de abandono de poços. Foram realizados os ensaios prescritos nas diretrizes de qualificação de novos materiais para abandono de poços do Reino Unido (OIL & GAS UK, 2015).

Os procedimentos laboratoriais utilizados neste trabalho foram previstos em normas internacionais e no manual da Petrobras (PROCELAB) (PROCELAB, 2014).

Este trabalho foi realizado em conjunto com o centro de pesquisa e desenvolvimento da PETROBRAS e a Universidade Federal do Rio de Janeiro através do Programa de Engenharia Civil da COPPE. A PETROBRAS iniciou uma grande campanha de abandono de poços e necessita qualificar e analisar os sistemas de pasta existentes no mercado para definir qual deverá ser utilizado nas operações de abandono em substituição a pasta de cimento convencional.

A seleção do material tamponante para as operações de cimentação em abandono de poços deve considerar que a sua integridade se mantenha, a longo prazo, sob as condições de poço de pressão e temperatura e em contato com os fluidos existentes.

Primeiramente, foi realizada simultaneamente a cura das sistemas em câmaras de cura simulando a temperatura e pressão do poço e em banho térmico na BHST. A análise comparativa dos resultados dos ensaios mecânicos das duas condições de ensaios não mostraram diferenças significativas. Com isso, o trabalho prosseguiu utilizando apenas o banho térmico para cura e envelhecimento das amostras.

As amostras foram moldadas em moldes cilíndricos e curadas em banho térmico. Com o propósito de avaliar a integridade dos sistemas de pasta a longo prazo, as amostras foram envelhecidas por 60 dias imersas em solução salina em banho térmico a BHCT. A pesquisa teve como objetivo analisar as degradações nas amostras resultantes do ataque da solução salina durante o processo de envelhecimento. Também foram estudadas as amostras não envelhecidas de cada sistema constituindo as amostras definidas como "branco".

Este projeto de pesquisa foi desenvolvido conforme os fluxogramas das figuras 3.3, que apresentam os ensaios para caracterização dos sistemas tamponantes em seu estado fresco, em endurecimento e endurecido e o fluxogram 3.4 que apresenta a metodologia e ensaios realizados para o estudo da influência do envelhecimento dos sistemas tamponantes.

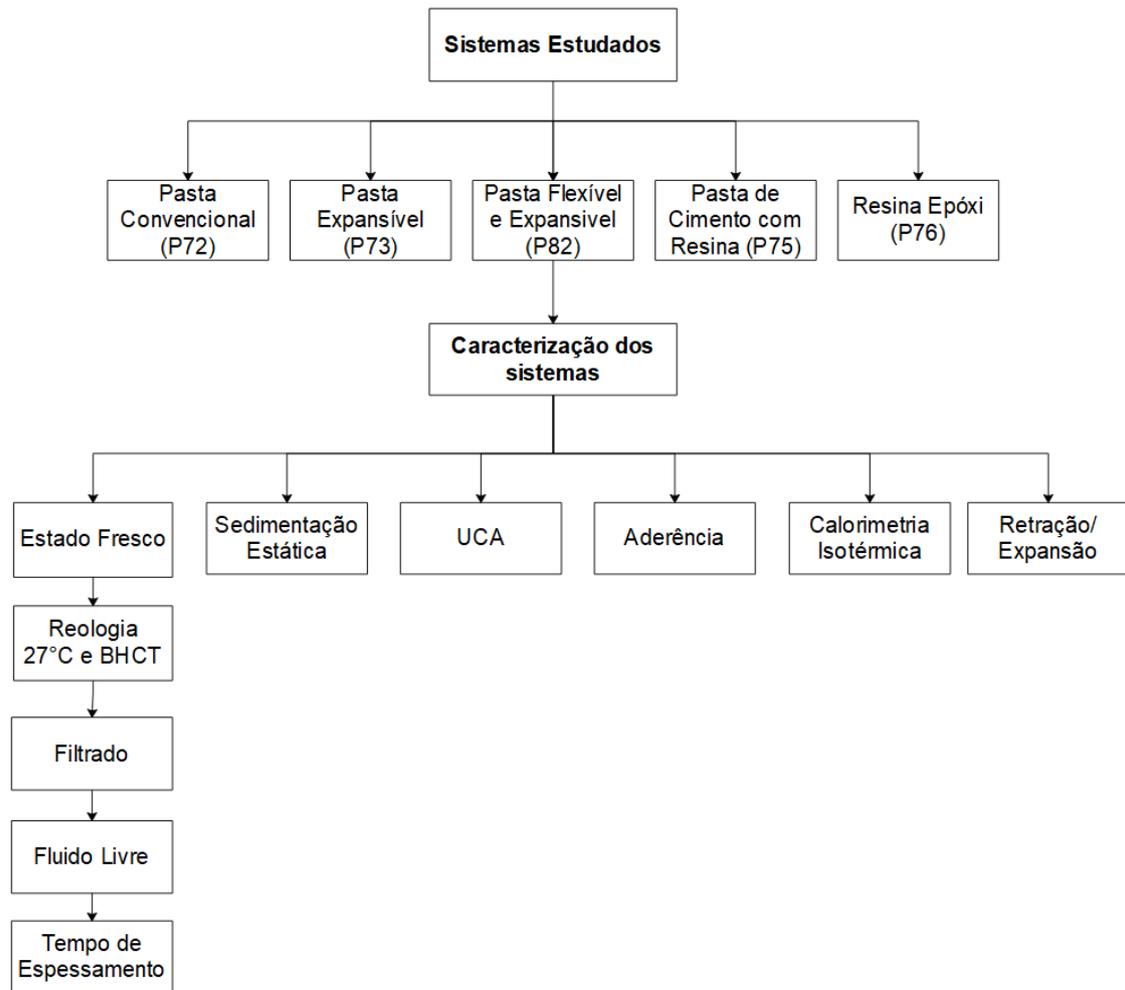


Figura 3.3: Fluxograma dos ensaios de caracterização dos sistemas estudados para abandono de poços

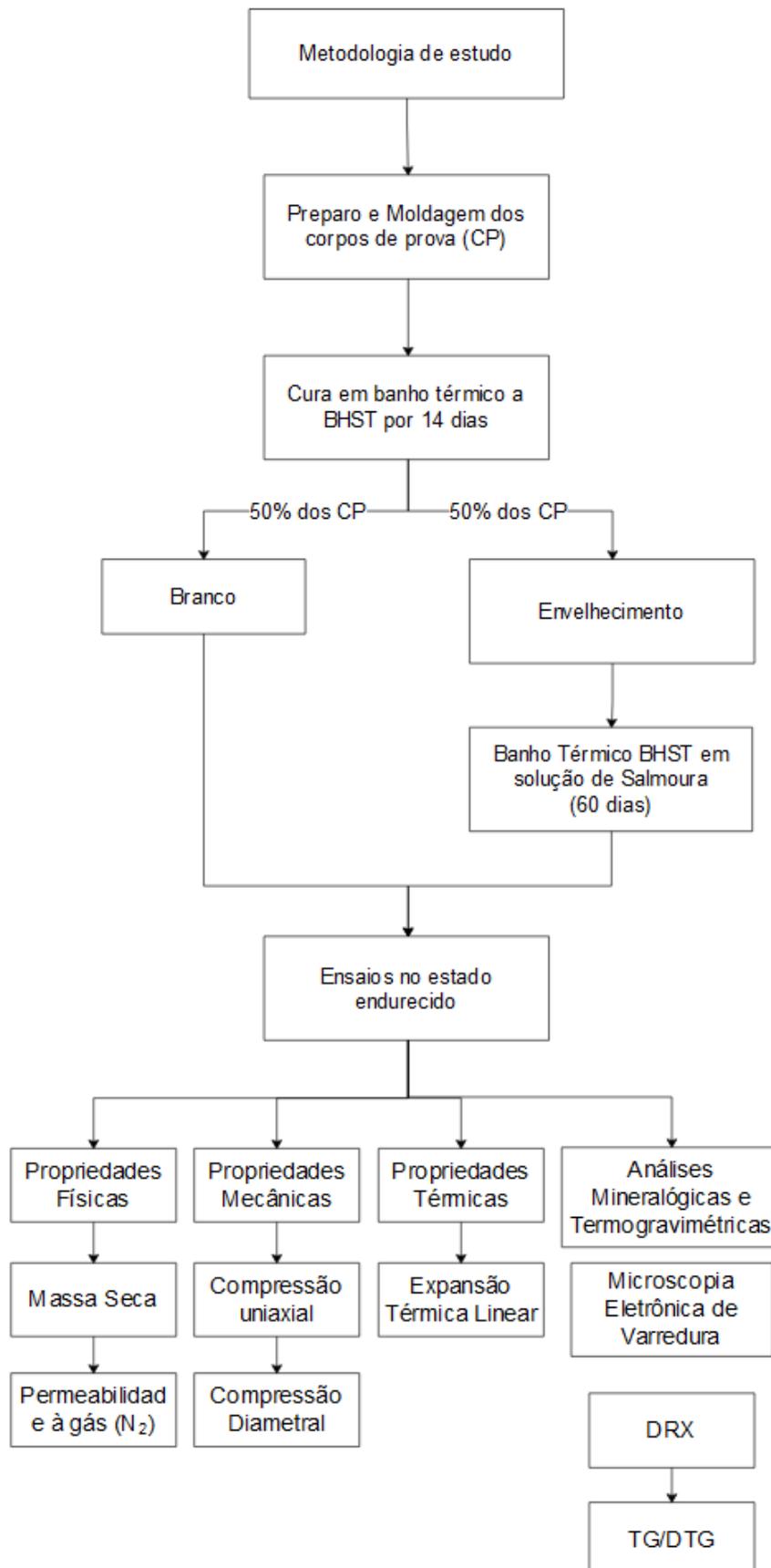


Figura 3.4: Fluxograma da metodologia utilizada para o estudo de envelhecimento das amostras endurecidas

As pastas para abandono de poço foram analisadas/caracterizadas de acordo com as etapas descritas a seguir:

- Caracterização dos sistemas tamponantes

Foram realizados ensaios laboratoriais para otimização dos sistemas de pasta. Os projetos dos sistemas de pasta foram desenvolvidos com base nas informações de poço (temperatura, pressão, profundidade e lâmina d'água) e pelos requisitos de propriedades de pasta definidos neste projeto de pesquisa. Foram utilizados os aditivos disponibilizados pelas companhias de serviços para ajustar os projeto das pastas de forma que os mesmos atendam a esses requisitos. Após a definição da formulação dos sistemas, foram realizados os ensaios de caracterização no estado fluido, em endurecimento e endurecido.

- Preparo da pasta e moldagem dos corpos de prova

Após a definição das formulações dos projetos de pasta, foram preparadas as pastas e moldados os corpos de prova das amostras que seguiram para a cura em banho térmico a BHST. Foram curadas as amostras que não sofreram o processo de envelhecimento (brancos) e as amostras que seguiram para o envelhecimento.

- Envelhecimento das amostras

Finalizado o tempo de cura, as amostras foram desmoldadas, faceadas e cortadas. Em seguida, as amostras foram inseridas em um béquer contendo uma solução de salmoura para iniciar processo de envelhecimento. Os béqueres ficaram imersos em banho térmico a BHST durante 60 dias.

- Ensaio Mecânicos

Após a cura e envelhecimento de cada sistema de pasta, foram realizados os ensaios mecânicos necessários para qualificar as pastas de cimento para operações de abandono de poços. Para seguir o plano de trabalho experimental foram realizados os ensaios de resistência à compressão e resistência à compressão diametral (ensaio brasileiro).

- Ensaio Físicos

Também foram realizados os ensaios permeabilidade à gás conforme recomendação do plano de trabalho para qualificação de novos materiais para tamponamento de poços da OIL & GAS UK (2015).

- Ensaio de Análise Térmica, Química e Microestrutural

Por fim, foram conduzidos os ensaios de análise térmica e de microestrutura dos sistemas de pasta. A análise térmica TG/DTG foi realizada para verificar

o comportamento térmico dos sistemas tamponantes e o ensaio de calorimetria isotérmica tem o objetivo de identificar o valor de calor de hidratação para cada sistema. A difração por raios X é um ensaio com o objetivo de identificar as fases hidratadas do cimento por meio da análise dos picos obtidos no material que está sendo ensaiado e com a microscopia eletrônica de varredura é possível identificar alterações na morfologia dos sistemas de pasta hidratadas. Também foi realizado o ensaios de expansão térmica diferencial nas amostras antes e após envelhecimento.

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Caracterização dos Sistemas Tamponantes

Para a caracterização dos sistemas tamponantes foram realizados os seguintes ensaios: reologia, filtrado, fluido livre, estabilidade (sedimentação estática), tempo de espessamento, resistência à compressão não-destrutivo (UCA), aderência, expansão/retração e calorimetria isotérmica.

O procedimento de preparo das pastas será descrito no seção 3.3.2.

Reologia

Reologia é definida como a ciência da deformação e do fluxo da matéria. Os fluidos são caracterizados por suas curvas de fluxo, resultado da relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. O comportamento mais simples é o comportamento do fluido Newtoniano, o qual possui uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento (HACKLEY, 2001).

A determinação das características das propriedades reológicas de um sistema de pasta é fundamental para uma operação de bombeio de uma pasta para o interior de um poço de petróleo. Através dessas propriedades é possível verificar se a bomba da unidade de cimentação tem capacidade de bombear a quantidade de pasta programada para a operação. A reologia da pasta também influencia na facilidade de mistura da pasta e bombeio. Ou seja, a viscosidade da pasta deve ser baixa o suficiente para penetrar nos anulares e nos canais, e oferecer boas condições de bombeabilidade. Além da determinação do limite de escoamento e da viscosidade plástica, nos ensaios de reologia são determinados os géis (inicial e final) das pastas. O gel inicial (G_i) é a resistência que um fluido apresenta para iniciar o movimento depois de parada de dez segundos e o gel final (G_f) é a resistência que um fluido apresenta para iniciar o movimento depois de parada de dez minutos.

As propriedades reológicas devem ser otimizadas para minimizar as perdas de carga por fricção de forma que a pasta ainda seja capaz de manter os seus sólidos

em suspensão.

Existem dois principais tipos de fluxo em condições permanentes: Fluxo laminar e Fluxo turbulento. Em um fluxo laminar as partículas do fluido se movem paralelamente ao eixo do tubo enquanto em um fluxo turbulento as partículas se movem desordenadamente. O fluxo tampão, algumas vezes utilizados no deslocamento de pastas de cimento, pode ser considerado um caso particular do regime laminar. No fluxo tampão, os efeitos de cisalhamento estão presentes perto da parede do tubo, enquanto a parte central se move como um sólido com velocidade de partículas praticamente constante.

Os fluidos são classificados conforme a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento durante o escoamento em regime laminar. Existem dois grandes grupos de fluidos: os fluidos newtonianos e os fluidos não newtonianos. São exemplos de fluidos não newtonianos: fluidos de Bingham e de Potência (independentes do tempo) e fluidos tixotrópicos (dependentes do tempo) (figura 3.5).

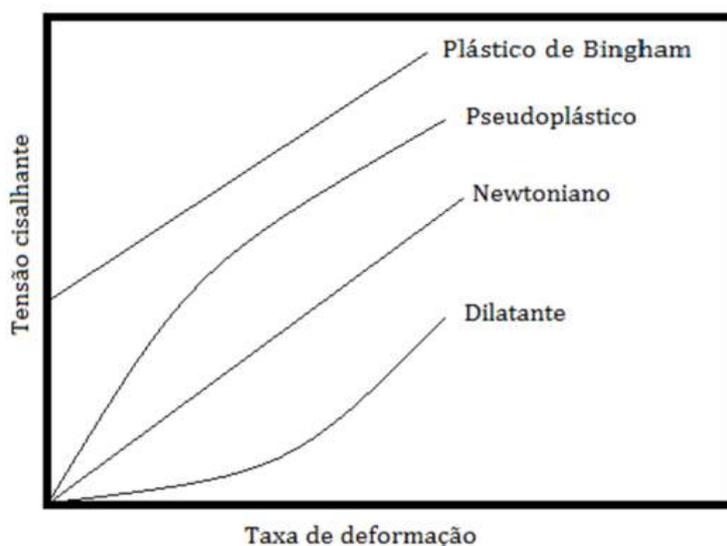


Figura 3.5: Tipos de Fluidos (PROCELAB, 2014).

No modelo Newtoniano a taxa de cisalhamento é diretamente proporcional a taxa de deformação enquanto no fluido de Bingham é necessário que as tensões exercidas sobre o fluido sejam maiores do que um determinado valor para que a estrutura escoe. Esse valor a ser excedido para que haja escoamento do fluido é o limite de escoamento. Depois que o limite de escoamento tenha sido ultrapassado o fluido escoará com uma razão tensão/taxa de cisalhamento aproximadamente constante. A constante de proporcionalidade é chamada de viscosidade plástica. Vários modelos empíricos e teóricos têm sido usados para determinar o comportamento reológico de pastas de cimento, a partir das curvas de fluxo, entre eles, o mais usado é o Modelo de Bingham.

A tensões baixas, a pasta de cimento é muito viscosa e se assemelha a um sólido elástico. Sob uma faixa de tensões muito estreita, a viscosidade cai muitas ordens de grandeza e ocorre o fluxo macroscópico. A faixa de tensões críticas é muito estreita e assim tem sido considerada como um ponto simples, chamada de tensão de escoamento aparente (BARNES, 1995). Ou seja, a pasta de cimento se assemelha a um fluido de Bingham uma vez que, o cimento quando misturado a água forma uma estrutura que necessita que tensões exercidas sobre a pasta sejam maiores do que um determinado valor para escoar. Esse valor a ser excedido para que haja escoamento da pasta é o limite de escoamento, calculado a partir da equação 3.1.

$$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_l \quad (3.1)$$

Onde μ_p e τ_l são a viscosidade plástica e o limite de escoamento, respectivamente.

No modelo de Potência existe uma relação linear entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e o logaritmo da taxa de cisalhamento e apresenta tensão de cisalhamento zero na taxa de cisalhamento zero. É caracterizado por dois parâmetros: índice de consistência (k) e índice de comportamento (n).

No modelo de Potência existe uma relação linear entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e o logaritmo da taxa de cisalhamento e apresenta tensão de cisalhamento zero na taxa de cisalhamento zero. É caracterizado por dois parâmetros: índice de consistência (k) e índice de comportamento (n) (equações 3.2 e 3.3).

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (3.2)$$

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

Onde k é o índice de consistência que determina a resistência que o fluido oferece ao escoamento e n é o índice de comportamento que expressa o afastamento fluido em relação a um fluido newtoniano.

O modelo de Herschel-Buckley é conhecido como fluido de potência com limite de escoamento. Possui uma relação linear entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e o logaritmo da taxa de cisalhamento (como o modelo de potência) após exceder uma tensão de cisalhamento mínima (como o modelo de Bingham) (equação 3.4).

$$\tau = k \dot{\gamma}^n + \tau_l \quad (3.4)$$

A reologia da pasta fresca de cimento tem sido controlada pela estrutura tridimensional das partículas de cimento na água. Uma estrutura em “gel” se forma

imediatamente após a introdução de água no pó de cimento. A estrutura se origina de uma combinação de forças coloidais (por exemplo, atração de Van der Waals e repulsão eletrostática), forças hidrodinâmicas e reações químicas produzidas pelos hidratos de silicato de cálcio (SAAK et al, 2001).

As propriedades e parâmetros reológicos foram determinadas de acordo com o modelo reológico (Bingham, Potência ou Herschel-Bulkley). As pastas foram preparadas no batch mixer conforme os procedimentos de laboratório (PROCELAB, 2014) e em seguida, foram vertidas para a célula do consistômetro atmosférico onde foram condicionadas antes de se iniciar as leituras reológicas.

As propriedades reológicas das pastas foram determinadas a temperatura ambiente, 80°F (27°C) e a temperatura de circulação do poço (BHCT). Para a determinação dos parâmetros reológicos a BHCT, as pastas P72, P73 e P82 foram condicionadas por 30 minutos conforme a rampa de temperatura da tabela 3.11 e as pastas P75 e P76 foram condicionadas conforme a rampa de temperatura da tabela 3.12.

Tabela 3.11: Rampa de temperatura para determinação dos parâmetros reológicos a 153°F (67°C).

t(min)	41	9	30
T (°F)	73	153	153

Tabela 3.12: Rampa de temperatura para determinação dos parâmetros reológicos a 120°F (49°C).

t(min)	0	15	30
T (°F)	73	120	120

Em seguida, o copo do viscosímetro foi preenchido com o fluido da pasta condicionada a ser ensaiada. Antes de iniciar as leituras do viscosímetro, certificou-se que o conjunto (bob, rotor e copo) estava limpo, seco e pré-aquecido na temperatura de teste antes do início de sua utilização.

Foram realizadas, para cada sistema de pasta, as leituras no viscosímetro para as rotações de: L300, L200, L100, L60, L30, L6 e L3. Efetuou-se todas as leituras, inicialmente de forma ascendente e, posteriormente de forma descendente para cada velocidade rotacional (rpm).

Após essas leituras, o viscosímetro foi religado por 1 minuto a 300 rpm para determinação dos géis da pasta de cimento e resina. Desligou-se o viscosímetro por 10 segundos e ajustou a rotação para 3 rpm. Em seguida, religou-se o viscosímetro e foi registrada a deflexão máxima observada imediatamente após a rotação do aparelho.

Desta forma, se obteve os valores de géis iniciais. O viscosímetro foi desligado por 10 minutos e finalmente ao religá-lo foi registrada a deflexão máxima observada imediatamente após a rotação do aparelho. Desta forma, se obteve os valores de géis finais.

Deve-se observar os valores das leituras ascendentes e descendentes. Quando a razão para todas as velocidades é aproximadamente igual a 1, a pasta não apresenta sedimentação ou geleificação na temperatura média de teste. Segundo o PROC-LAB (2014), se as leituras ascendentes forem maiores por mais que cinco graus em relação às respectivas leituras descendentes na mesma velocidade pode ter ocorrido a sedimentação do fluido. E o contrário, pode indicar geleificação do fluido.

Neste trabalho, para a determinação dos parâmetros reológicos, foi utilizado o viscosímetro da Chandler modelo Fann 35 (figura 3.6) que possui um cilindro externo (rotor) ao redor de um cilindro concêntrico. Um rotor e um bob acoplado a uma mola são imersos no fluido que está contido em um copo. O rotor movimenta o fluido e no bob, por meio da mola, é possível se medir o torque exercido. O torque é transmitido entre o rotor e o bob. Com isso, é possível se relacionar a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.



Figura 3.6: Viscosímetro padrão FANN.

Os parâmetros reológicos das pastas P72, P73, P82 e P75 foram determinadas aplicando-se diversas rotações, rpm, através do viscosímetro da convencional modelo Fann 35. Para a determinação dos parâmetros reológicos da pasta de resina epóxi,

P76, foi necessário utilizar um adaptador no viscosímetro, o FYSA (FANN YIELD STRESS ADAPTOR). Este dispositivo é usado para medir reologias de fluido com alta concentração de sólidos como por exemplo, pastas de cimento contendo elastômeros e aditivos granulados. Também é utilizado o adaptador FYSA, figura 3.7, para as pastas com alta viscosidade como as pastas espumadas e resinas. Foram utilizadas as constantes K1 e K2, que são valores de calibração, para determinação das propriedades reológicas onde o valor de K1 é uma correção para a velocidade e K2 é uma correção para a força de torque.

$$K1=0,282$$

$$K2=0,608$$



Figura 3.7: Viscosímetro FYSA.

Filtrado

Este ensaio foi realizado em condição estática conforme os procedimentos descritos PROCELAB (2014) e teve como objetivo determinar a perda da fase líquida da pasta de cimento. O ensaio de determinação das propriedades reológicas foi realizado antes do teste de filtrado com o objetivo de avaliar se houve decantação de sólidos em algum sistema de pasta. A decantação de sólidos pode interferir nos resultados do teste de filtrado e estes podem não ser representativos.

Para iniciar o teste de filtrado, foram colocados no equipamento os o-rings e a tela da célula, a válvula de gás foi aberta e aplicou-se uma pressão de 1000 psi e durante 30 minutos de teste. Por fim, foram realizadas as leituras dos volumes de filtrado coletados na proveta graduada obtido por cada sistema de pasta.

A célula do filtro-prensa foi pré-aquecida na temperatura de teste e a pasta foi preparada e condicionada. As pastas P72, P73 e P82 foram condicionadas segundo

a rampa da tabela 3.11 e a pasta P75 foi condicionada segunda a rampa da tabela 3.12. Não foi realizado o teste de filtrado para a pasta P76 pois esta pasta não contém sólidos.

Após o condicionamento, a pasta foi vertida para a célula o mais rápido possível até um nível abaixo do batente uma vez que, não se deve encher totalmente a célula do filtro-prensa devido à expansão térmica da pasta. O filtro-prensa possui um elemento filtrante onde o reboco fica retido.

Para os testes de filtrado com duração de trinta minutos, a perda de fluido foi calculada multiplicando-se por dois o volume de fluido coletado na proveta e para os testes que finalizaram em um tempo inferior a 30 minutos, o volume de filtrado foi extrapolado para um tempo igual a 30 minutos conforme a equação 3.5.

$$Q_{30} = \frac{2 \cdot \sqrt{30} \cdot Q_t}{\sqrt{t}} \quad (3.5)$$

Onde:

Q_{30} – Volume de perda de fluido extrapolado a um tempo de 30 minutos, em centímetros cúbicos (cm³);

Q_t – Volume de fluido coletado até o momento “t” da desidratação, em centímetros cúbicos (cm³);

t – Tempo em que ocorreu a desidratação (final do teste), em minutos.

Fluido Livre

O objetivo do ensaio de fluido livre é determinar o volume da fase sobrenadante obtido em 250 mL de pasta de cimento, após repouso de 2 horas, à pressão atmosférica. Em algumas operações de cimentação é necessário que a pasta não possua fluido livre. Este ensaio permite ao projetista estimar o volume de pasta efetivo em uma operação de cimentação com o propósito de evitar problemas de qualidade da cimentação. Além disso, a camada de fluido sobrenadante no poço pode resultar em uma canalização entre a pasta e o revestimento/formação e conseqüentemente, ocasionar vazamentos de líquidos ou gases contendo hidrocarbonetos para o interior do poço ou para a superfície.

Foram realizados os ensaios de fluido livre a temperatura ambiente (80°F/27°C) para os cinco sistemas de pasta.

Foram realizados os procedimentos descritos PROCELAB (2014) e a pasta foi condicionada durante 30 minutos no consistômetro atmosférica.

Após o condicionamento, a pasta foi vertida em uma proveta de 250 mL e ficou em repouso por 2 horas em uma superfície que absorva vibrações. O líquido exsudado foi retirado com o auxílio de uma pipeta.

O teor de fluido livre é calculado segundo a equação 3.7.

$$T_{fl} = \frac{100 \cdot V_{fl}}{V_p} \quad (3.6)$$

Onde:

T_{fl} = teor de fluido livre (%);

V_{fl} = volume de fluido livre (sobrenadante);

V_p = volume da pasta.

Sedimentação Estática

O ensaio de sedimentação estática tem como objetivo avaliar a sedimentação de sólidos na pasta quando submetida às condições encontradas nas cimentações de poços de petróleo. Os ensaios foram realizados conforme os procedimentos descritos PROCELAB (2014).

As pastas foram condicionadas em consistômetro atmosférico pré-aquecido/pré-resfriado e em seguida, a pasta foi transferida para o tubo metálico bi-partido (figura 3.8) e inseridas na câmara de cura pré-aquecida na BHCT. O ensaio foi realizado conforme as rampas de temperatura e pressão das tabelas 3.13 e 3.14 para o abandono TT com flexitubo e abandono convencional, respectivamente.

Tabela 3.13: Rampa de temperatura para o condicionamento das pastas para ensaios de sedimentação para abandono TT

t(min)	0	20	40	41	9	30	1440
T (°F)	80	100	113	73	153	153	174
P(psi)	15	15	15	15	15	15	3000

Tabela 3.14: Rampa de temperatura para o condicionamento das pastas para ensaios de sedimentação para abandono Convencional

t(min)	0	50	30	1440
T (°F)	80	120	120	150
P(psi)	15	15	15	3900

Foram moldados os corpos de prova bi-partidos (figuras 3.8 e 3.9) e colocados em cura em banho térmico.



Figura 3.8: Tudo decantador bi-partido para ensaios de sedimentação (PROCELAB, 2014).

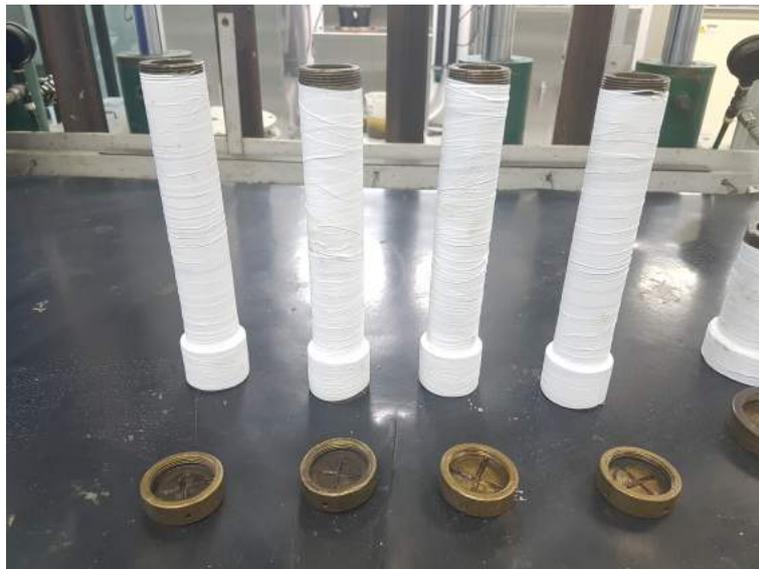


Figura 3.9: Moldagem dos corpos de prova para o ensaio de estabilidade.

Após a cura da pasta, foi medido o rebaixamento do topo da pasta no interior dos cilindros e as amostras foram retiradas dos tubos bi-partidos e cortadas em quatro partes iguais (topo, intermediários e fundo).

Foram realizadas as leituras de massa específica para cada seção da amostra. A seção é presa por meio de um fio preso e imersas em um béquer com água, sem encostá-la nas paredes ou no fundo do béquer. A outra extremidade do fio é presa a um suporte, garantindo maior estabilidade e precisão na leitura. Bolhas de ar não devem estar presentes (figura 3.10) .

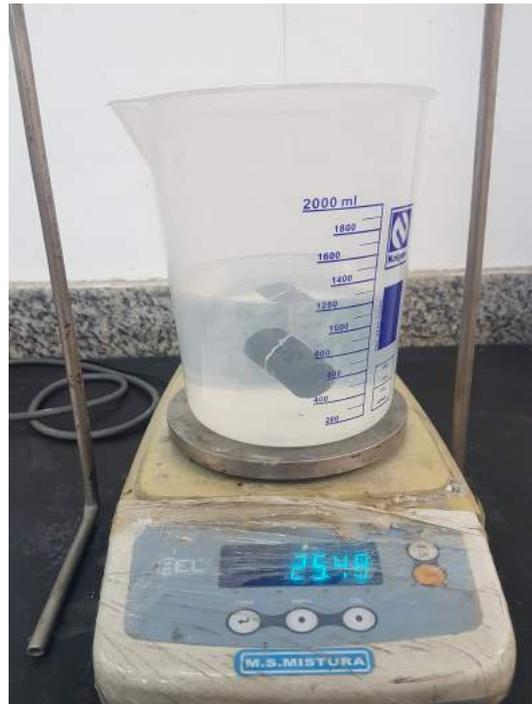


Figura 3.10: Ilustração esquemática da pesagem de uma seção imersa suspensa pelo fio.

Para determinar a massa específica para cada seção deve-se utilizar a equação 3.7.

$$\rho_s = \frac{m_1 \cdot \rho_f \cdot 0,833}{m_2} \quad (3.7)$$

Onde:

ρ_s - Massa específica da seção em *lb/gal*;

ρ_f - Massa específica do fluido do béquer em *g/cm³*;

m_1 - massa da seção apoiada no fundo do béquer em gramas;

m_2 - massa da seção suspensa pelo fio em gramas;

Se a maior diferença de massa específica entre as seções de fundo e de topo ($\Delta\rho$) for $\geq 0,5$ lb/gal e/ou o rebaixamento do topo da pasta for > 5 mm, a pasta está instável e deve ser reformulada.

Tempo de Espessamento

Foi realizado o ensaio para a determinação do tempo de espessamento das pastas, em seu estado fluido e em condição dinâmica, simulando as condições de poço de pressão e temperatura pré-estabelecidas em projeto (NELSON E., 2006). A definição do tempo de espessamento é fundamental em uma operação de cimentação uma vez que, esse tempo deve ser suficiente para se bombear e posicionar a pasta

no interior do poço e retirar a coluna de trabalho. O tempo de espessamento é definido pelo tempo necessário para que a pasta atinge 100 Uc (unidades de consistência) enquanto que o tempo de bombeabilidade é o intervalo de tempo em que a pasta de cimento permanece bombeável nas condições de ensaio até atingir 50 Uc (PROCELAB, 2014).

O ensaio foi realizado em consistômetro pressurizado, da Chandler Engineering modelo 8340 (figura 3.11), o qual registra a consistência da pasta contida em uma célula rotativa.



Figura 3.11: Consistômetro Pressurizado

Primeiramente, a pasta foi preparada e em sequência, a pasta foi vertida para a célula do consistômetro e o ensaio foi realizado segundo os procedimentos apresentados PROCELAB (2014). O consistômetro pressurizado foi programado com as rampas de temperatura e pressão, tabelas 3.1 e 3.7, respectivamente para as pastas estudadas para os cenários de abandono convencional e through-tubing.

As leituras de consistometria foram registradas em um gráfico e o ensaio foi encerrado quando a consistometria atingiu o valor de 100Uc.

Resistência à Compressão Não-Destrutivo (UCA)

É possível estimar a resistência à compressão de uma pasta pelo método ultrassônico sob condições simuladas de temperatura e pressão. O ensaios foram realizados no Ultrasonic Cement Analyzer (UCA) da Chandler (figura 3.12) por meio da medição

do tempo de trânsito de uma onda ultrassônica através de uma amostra de pasta enquanto a mesma cura. O método de ultrassom é não-destrutivo e permite determinar a evolução da resistência à compressão de forma contínua.



Figura 3.12: Ultrasonic Cement Analyzer (UCA)

A resistência à compressão é determinada por uma correlação entre o tempo de trânsito utilizando uma relação empírica entre o tempo de trânsito e a resistência à compressão destrutiva de várias sistemas de pasta NELSON e GUILLOT (2006).

Algumas composições de pasta podem não se ajustar às correlações fornecidas pelos fabricantes, e podem necessitar de correlações específicas. Por meio do conhecimento do tempo de trânsito e da densidade da pasta de cimento, obtém-se também a impedância acústica (Campos et al, 2014). A impedância acústica é calculada pela equação 3.8.

$$Z = \frac{3,04 \cdot \rho_{pasta}}{TT} \quad (3.8)$$

onde:

Z - impedância acústica em MRayl;

ρ - Massa específica de pasta de cimento endurecida em *lb/gal*;

TT - Tempo de trânsito em $\mu s/in$.

A pasta foi preparada e em sequência foi vertida para a célula do UCA. O ensaio foi realizado segundo os procedimentos apresentados no capítulo M8 do PROCELAB (Campos et al, 2014). O UCA foi programado com as rampas de temperatura e pressão, tabelas 3.2 e 3.8, respectivamente para as pastas estudadas para os cenários de abandono convencional e through-tubing.

Aderência

Aderência é definida como uma resistência à separação de duas superfícies em contato. Esta propriedade impede que haja escorregamento entre a pasta endurecida e o revestimento/formação. A aderência na interface das paredes da região anular com

a pasta ocorre por adesão em função de ligações físico-químicas, geradas durante as reações de hidratação do cimento (PROCELAB, 2014).

Este ensaio teve como objetivo quantificar a força de aderência entre a o material tamponante endurecido e o revestimento e foi realizado em uma prensa hidráulica para testes de compressão om capacidade de carregamento de $(18 \pm 2) \text{ kN}/\text{min}$. O moldes utilizados possuem dois tubos concêntricos, um suporte e um batente (figura 3.13).



Figura 3.13: Partes dos moldes para o ensaio de aderência (PROCELAB, 2014).

Após o período de cura, o corpo de prova foi removido da câmara de cura e resfriado até temperatura ambiente. Foi preenchido o espaço entre o topo do cimento e o nível demarcado no anular com água para calcular o rebaixamento do topo da pasta de cimento.

O ensaio foi realizado na prensa hidráulica com a aplicação de uma taxa de carregamento de $(4000 \pm 400) \text{ lbf}/\text{min}$ no tubo interno como ilustrado na Figura 3.14.

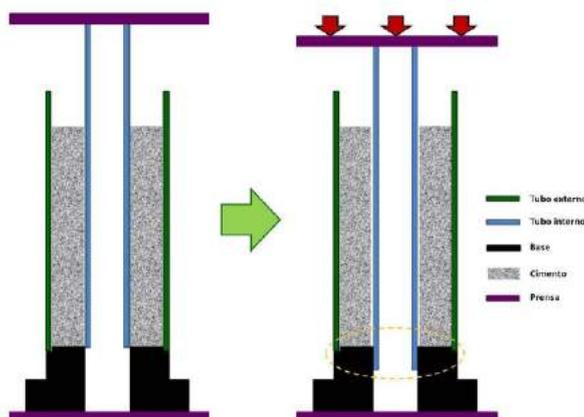


Figura 3.14: Ilustração do ensaio de aderência na prensa hidráulica (PROCELAB, 2014).

O teste foi encerrado quando a força de aderência começou a decrescer. A força de aderência foi calculada, para cada corpo de prova, conforme a equação 4.1.

$$\tau = \frac{F \cdot 6,452}{2\pi R \cdot (h - r)} \quad (3.9)$$

Onde:

F – força de aderência, indicada pela prensa (lbf);

τ - tensão de aderência (*lbf/in²*);

R – raio externo do tubo interno: 1,35 cm;

h – altura do tampão de cimento: 14,5 cm;

r – rebaixamento do topo da pasta de cimento (cm).

Retração e Expansão

As mudanças dimensionais devido a retração dos materiais tamponantes de poços de petróleo e gás após a sua colocação e cura, podem explicar alguns fenômenos que ocorrem no poço como: a formação de microanulares, comunicação entre intervalos e falha no isolamento hidráulico.

Até o momento, a solução utilizada para reduzir a retração do material tampante é a utilização de aditivos de expansão. No entanto, mesmo que o cimento se expanda dimensionalmente, ainda pode ocorrer a retração autógena (ISO 10426-5, 2004).

A retração autógena é ocasionada pela hidratação do cimento Portland. O volume dos materiais constituintes da pasta de cimento em seu estado fluido (cimento anidro e água de mistura), são maiores do que o volume dos compostos de cimento hidratados (CAUDURO e PELISSER, 2012). Também se deve considerar o efeito de autossecação ou autodessecação da pasta. Este fenômeno físico-químico ocorre com a redução de água livre para as reações de hidratação desta forma, a água adsorvida é consumida induzindo uma tensão capilar nos poros e conseqüentemente, aproximando as partículas e contraindo a pasta (VIEIRA, 2018).

A retração e expansão de materiais cimentícios resultam da formação de produtos de hidratação com densidades diferentes dos componentes iniciais de reação. Com isso, podem ocorrer mudanças no volume de poros, na pressão de poros, nas dimensões das amostras e por fim, podem ocorrer alterações nas tensões internas.

O ensaio foi realizado de acordo com ISO 10426-5 (2004). Para realização do ensaio foi utilizada em uma célula metálica fechada e não deformável (3.15). As pastas foram preparadas e condicionadas conforme as recomendações do PROCELAB (2014).

Após o preparo, a pasta foi vertida para o interior do molde metálico e colocada

em banho térmico na temperatura de cura da pasta que é equivalente a BHST. Antes de inserir o molde no banho térmico, foi realizada uma medição inicial. Após o tempo de cura foi realizada outra medição com os mesmos procedimentos (3.16).

O percentual de alteração da circunferência (retração ou expansão) é calculado segundo a fórmula da equação 3.10.

$$l_{\Delta} = (l_{final} - l_{inicial}) \cdot 0,358 \quad (3.10)$$

Onde:

l_{Δ} - Alteração circunferencial, expressa em percentagem, da amostra de cimento;

$l_{inicial}$ - Distância inicial, expressa em milímetros;

l_{final} - Distância final, expressa em milímetros, após a cura.



Figura 3.15: Célula de teste para o ensaio de retração e expansão



Figura 3.16: Medição da célula de teste (ISO 10426-5, 2004)

Calorimetria Isotérmica

O calor liberado na reação de hidratação da pasta de cimento, durante o ensaio de calorimetria, é determinado por meio da medição do fluxo de calor da pasta em um ambiente isotérmico. Segundo SCRIVENER e CAPMAS (2004), a calorimetria isotérmica proporciona uma boa separação das reações de hidratação para diferentes minerais presentes na pasta de cimento.

Na figura 3.17 está ilustrada a curva típica da evolução do calor de hidratação de uma pasta de material cimentício onde o período de hidratação está dividido em quatro estágios.

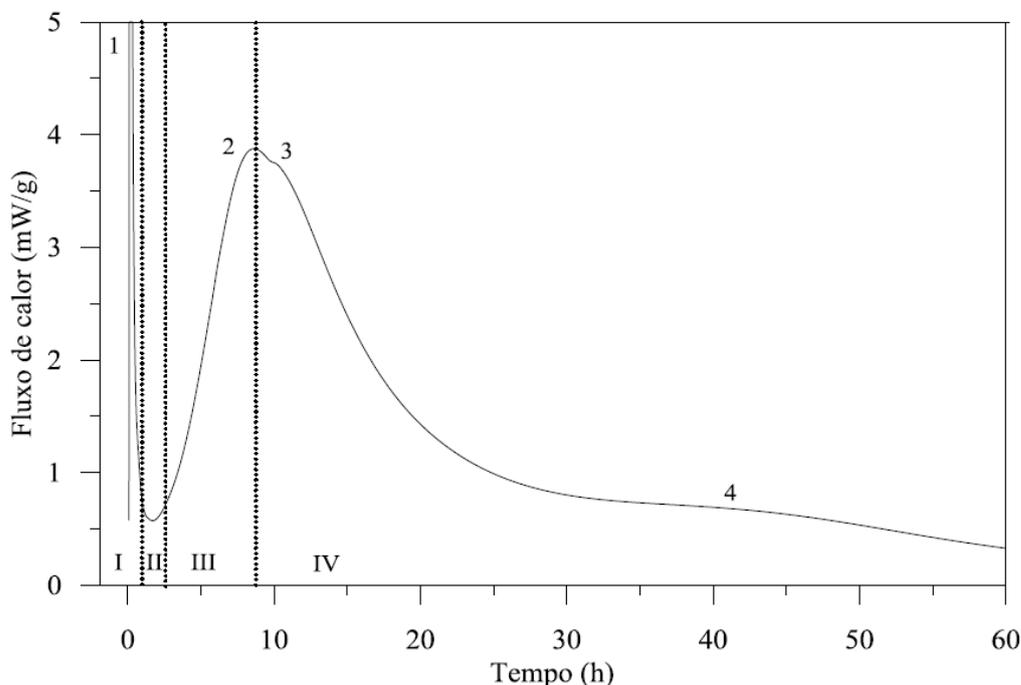


Figura 3.17: Curva típica de um ensaio de calorimetria isotérmica com os estágios de hidratação de uma pastas de cimento (ROCHA, 2015).

Segundo SCRIVENER e CAPMAS (2004) , pasta de cimento que contém pozolanas naturais, o período de dormência é encurtado e a altura do pico principal é aumentada. Isso resulta em uma taxa acelerada de hidratação do clínquer. A adsorção do íon cálcio na superfície da pozolana podem possivelmente favorecer sua remoção da solução e isso aceleraria a hidratação do alita.

O ensaio foi realizado no calorímetro da TAM Air (TA Instrument) do LABEST/PEC/COPPE/UFRJ, com temperatura de ensaio igual a 23°C. Para análise de uma amostra foram utilizados dois canais do equipamento. Em um canal foi colocada a amostra de referência e em outro canal foi colocada a amostra a ser analisada. Foram utilizadas 2,4 g de água deionizada como amostra de referência. As massas de amostras utilizadas no ensaio foram calculadas conforme a equação 3.11.

$$M_{amostra} = \frac{C_{referencia} \cdot M_{referencia}}{C_{amostra} + C_{agua} \cdot fac} \quad (3.11)$$

Onde:

$M_{amostra}$ - Massa a amostra a ser utilizada no ensaio em g;

$C_{referencia}$ - Calor específico da amostra de referência;

$M_{referencia}$ - Massa da amostra de referência em g;

$C_{amostra}$ - Calor específico da amostra;

C_{agua} - Calor específico da água;

f_{ac} - Fator água-cimento da amostra.

Foram preparados, para cada sistema, 600 mL de pasta no *batch mixer*. Em seguida, aproximadamente 5 gramas de amostra foi inserida na ampola de vidro com auxílio de uma seringa plástica descartável. Cabe ressaltar, que após o preparo da pasta, o ensaio foi realizado imediatamente para não perder a leitura no calorímetro do calor de hidratação inicial da pasta. Foi registrado o tempo ocorrido desde o contato da água de mistura com o cimento até a colocação da pasta no calorímetro. As ampolas foram inseridas no calorímetro em média de aproximadamente 5 min.

Por fim, a ampola foi lacrada e inserida no calorímetro (figura 3.18)

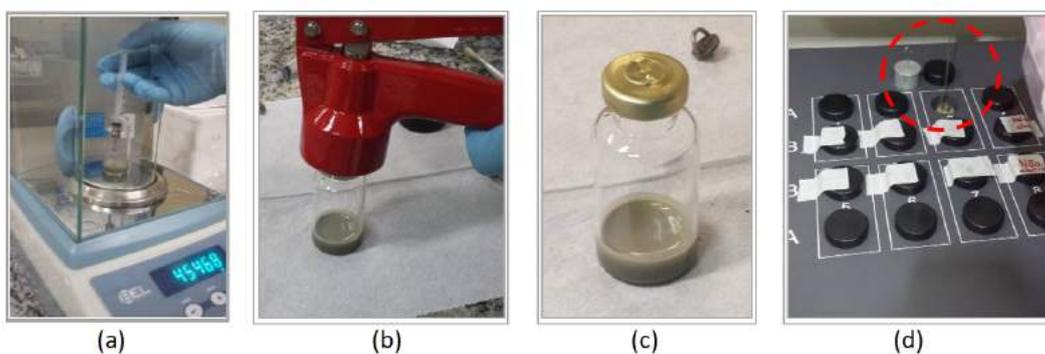


Figura 3.18: Ensaio de calorimetria isotérmica: (a) Preenchimento da ampola com a pasta; (b) Selagem da ampola; (c) Amostra pronta para ser inserida no equipamento; (d) Colocação da ampola no equipamento.

Os sistemas para abandono TT foram submetidas aos ensaios de calorimetria isotérmica sob temperaturas iguais a 65°C, enquanto os sistemas para abandono convencional a temperatura de ensaio foi de 49°C. taxa de evolução do calor e o calor acumulado das pastas. Foram medidas a taxa de evolução do calor e o calor acumulado das pastas.

3.3.2 Preparo, moldagem dos corpos de prova e cura das pastas

Neste tópico serão descritos os procedimentos de preparo adotados para a confecção das pastas, moldagem dos corpos de prova (CP) e o processo de cura das pastas

destinadas às operações de abandono TT e abandono convencional.

Para a realização dos ensaios de caracterização da pasta da seção 3.3.1, foram utilizados 1800 mL de pasta para cada sistema estudado. Devido à capacidade volumétrica restrita do misturador, foram preparadas 3 pastas de 600 mL que foram vertidas em um béquer onde foram homogeneizadas. Para os demais ensaios foram preparadas 5 pastas de 600 mL, totalizando um volume de 3 litros de pasta para cada sistema estudado.

Após o preparo das pastas, foram moldados os corpos de prova para os ensaios de resistência mecânica. Para a moldagem dos corpos de prova para os ensaios de permeabilidade, massa seca, análise química e de microestrutura e expansão térmica diferencial as pastas foram homogeneizadas previamente, durante 20 minutos, em um consistômetro atmosférico na temperatura de BHCT.

Todos os moldes metálicos foram engraxados com graxa NLGI2 (sabão de lítio), preenchidos com pasta até um terço de seu volume e homogeneizados com o auxílio do bastão de vidro durante 45 segundos. Repetiu-se a operação até o preenchimento total dos moldes.

Para cada sistema estudado, foram moldados 8 corpos de prova cilíndricos de 2 cm x 5 cm dos quais 6 foram destinados aos ensaios de permeabilidade à gás e massa seca e 2 para as análises termogravimétrica e microestruturais.

Também foram moldados 2 corpos de prova cúbicos de 5 cm x 5 cm para os ensaios de expansão térmica e finalmente 12 corpos de prova cilíndricos de 5 cm x 15 cm para os ensaios de resistência à compressão axial e diametral.

Os moldes foram encaminhados ao banho térmico na temperatura de BHST onde ocorreu a cura por 14 dias.

Sistemas para abandono through-tubing (TT) com flexitubo

O preparo das pastas de cimentação para o cenário de abandono TT com flexitubo seguiu as recomendações previstas da norma do (API RP 10B2, 2013) e no Manual da Petrobras PROCELAB (2014). As pastas foram preparadas em um misturador de palhetas do tipo *Waring Blendor da Chandler Engineering*, figura 3.19, com controlador de velocidade para operar em baixa rotação, (4000 ± 200) rpm e em alta rotação, (12000 ± 500) rpm. A água de mistura foi preparada no copo do misturador adicionando os aditivos na ordem recomendada pela companhia de serviço. Para o volume final de pasta de 600 mL, foi adicionado o cimento ou a mistura seca cimentante (*blend*) à água de mistura, com o auxílio de um funil. A velocidade do misturador durante a adição de sólidos à água de mistura foi realizada a uma velocidade de (4000 ± 250) rpm, em 15 segundos. Em seguida, a pasta foi homogeneizada no misturador a uma velocidade de (12000 ± 250) rpm por 35 segundos.



Figura 3.19: Misturador *Waring Blendor* da *Chandler*

Após o preparo da pasta, foram preenchidos os moldes para os ensaios mecânicos (figura 3.20). O restante da pasta foi homogeneizada no consistômetro atmosférico para o preenchimento dos moldes dos demais ensaios.



Figura 3.20: Moldagem dos corpos de prova 5 cm x 15 cm

Após a moldagem, os corpos de prova foram encaminhados para o banho térmico a 174 °F (79 °C) onde ocorreu a cura das pastas por 14 dia. Devido a grande

quantidade de corpos de prova que precisaram ser curados simultaneamente, foram utilizados os banhos térmicos do CENPES e da COPPE.



Figura 3.21: Cura dos Corpos de prova em banho térmico (CENPES) à temperatura de 174 °F (79 °C)

Sistemas para abandono convencional

O preparo do sistema com resina epoxi é menos complexo do que de uma pasta de cimento. Primeiramente, foi adicionada a resina e o endurecedor, nesta ordem, no copo do misturador e com o auxílio de uma espátula, a mistura foi homogeneizada. Em seguida, o acelerador foi adicionado à mistura que foi homogeneizada no misturador, a uma rotação de 2500 rpm, por aproximadamente 1 minuto (figura 3.22).



Figura 3.22: Homogeneização do sistema de resina epóxi no misturador

Após o preparo da pasta, foram preenchidos os moldes metálicos cilíndricos para os ensaios mecânicos (figura 3.23). O restante da resina foi homogeneizada no consistômetro atmosférico para o preenchimento dos moldes dos demais ensaios. Após a moldagem, os corpos de prova foram encaminhados para o banho térmico a 150 °F (66 °C) onde ocorreu a cura das pastas por 14 dia.



Figura 3.23: Preenchimento dos moldes 5 cm x 15 cm o sistema de resina epóxi

O preparo da pasta de cimento com resina epóxi foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foi preparada a pasta base de cimento Portland Classe G conforme descrito na norma API RP10B-2 (API, 2013) e PROCELAB (2014). Na segunda

etapa, foi preparado um volume de sistema de resina epóxi correspondente a 20% do volume final da pasta. Esse mesmo volume foi descartado da pasta base de cimento preparada anteriormente (figura 3.24). Esse procedimento foi adotado para manter o volume final de pasta em 600 mL e desta forma, não alterar a energia de mistura de $5,9 \text{ kJ/kg}$ de pasta.



Figura 3.24: Volume de sistema de resina a ser adicionada à pasta final e parte da pasta base descartada

O sistema de resina foi adicionado à pasta base de cimento e a mistura foi homogeneizada no misturador a uma rotação de 4000 rpm por aproximadamente 1 minuto.

Em seguida, foram preenchidos com a pasta, os moldes metálicos cilíndricos dos ensaios mecânicos. O restante da pasta foi homogeneizada no consistômetro atmosférico e em seguida, vertida nos moldes dos demais ensaios. Os moldes foram colocados em banho térmico a $150 \text{ }^\circ\text{F}$ ($66 \text{ }^\circ\text{C}$) onde ocorreu a cura das pastas por 14 dias.

3.3.3 Estudo da Influência do Envelhecimento das amostras

Envelhecimento das amostras

Após a cura dos sistemas, os corpos de prova foram retirados do banho térmico e desmoldados.

Para os ensaios de determinação das propriedades mecânicas, os corpos de prova de $5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ foram faceados e cortados, obtendo-se duas amostras, sendo uma de $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ e outra de $5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$. O faceamento foi realizado em torno mecânico para deixar as faces dos corpos de prova paralelas e evitar que a ruptura das amostras durante os ensaios mecânicos seja ocasionada por concentração de tensão.

Do total de amostras, 50% foram ensaiadas conforme o previsto no fluxograma da figura 3.4. Essas amostras não foram envelhecidas e nesta pesquisa, foram denominadas de "brancos". O restante das amostras foram imersas em uma solução de salmoura e inseridas em um banho térmico a temperatura de BHST para iniciar o processo de envelhecimento com duração de 60 dias.

O envelhecimento das amostras tem como propósito obter conhecimento sobre a durabilidade dos sistemas sob ação dos fluidos existentes no poço e sobre o efeito da temperatura na degradação do material tamponante. No processo de envelhecimento, as amostras foram colocadas em um béquer imersos em solução de salmoura e inseridos em um banho térmico na maior temperatura de poço (BHST) e em contato com os fluidos simulado *in situ*.

Neste projeto de pesquisa, a solução de ataque escolhida foi a salmoura uma vez que, os tampões de abandono ficam em contato com este fluido de completação quando os poços são abandonados.

A composição química da solução de ataque se encontra na tabela 3.15.

Tabela 3.15: Composição Química da Solução de Salmoura

Componente	Concentração
Água Industrial	
KCl	3,5 lb/bbl
NaCl	49 lb/bbl
$NaHSO_3$ (Bissulfito de Sódio) @40%	0,045% v/v
$C_5H_8O_2$ (Glutaraldeido) @ 40%	0,053
Preventor de emulsão	0,20
NaOH (Solução de soda cáustica) @25%	pH 8-9

A proporção volumétrica entre a solução de ataque e as amostras deve ser maximizada para aumentar a área de contato entre as amostras e o fluido. Segundo as diretrizes da OIL & GAS UK (2015), o ambiente de envelhecimento em laboratório deve ser considerado mais agressivo do que a maioria dos ambientes encontrados pelos materiais tamponantes, em uma situação real, quando forem utilizados como tampões de abandono.

Neste trabalho, foi utilizada uma razão de 2:1 entre o volume de solução de ataque e volume de amostras.

Ensaio Mecânicos

O objetivo dos ensaios mecânicos de um material utilizado como elemento de barreira é definir a região elástica na qual o material resiste aos esforços do poço. Fora da região elástica o material perde um pouco da sua capacidade de carga e dependendo do material ele pode começar a fraturar. É desejável que os materiais cimentícios, por exemplo, trabalhem exclusivamente na região elástica. As propriedades de resistência e deformação da maioria dos materiais são dependentes da temperatura e do ambiente químico em que estão em contato (OIL & GAS UK, 2015).

Resistência à compressão uniaxial

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial foram realizados, em temperatura ambiente, na prensa Shimadzu UH-F 1000 kN (figura 3.25), com taxa de carregamento de 3MPa/min conforme procedimentos da (NBR 5739, 2018). Os ensaios foram realizados em corpos-de-prova cilíndricos (5 cm de diâmetro e 10cm de altura) nas idades de 14 dias (brancos) e 74 dias (14 dias de cura e 60 dias de envelhecimento). Para cada sistema, foram ensaiados 6 corpos de prova "brancos" e 6 corpos de prova "envelhecidos". As cargas e deslocamentos medidos, foram registrados pelo sistemas de aquisições de dados ADS 2000 da Lynx.



Figura 3.25: Prensa Shimadzu para ensaios de compressão uniaxial

Com essas medidas de carga e deslocamento, foi possível determinar a tensão de ruptura e a deformação de pico. A partir da curva tensão x deformação, foi possível extrair os valores de módulo de elasticidade (Módulo de *Young*) para cada sistema estudado através da equação 3.12.

$$E = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{(\varepsilon_{a1} - \varepsilon_{a2})} \quad (3.12)$$

Onde:

E - Módulo de elasticidade em GPa;

ρ_2 - Tensão correspondente à deformação ε_{a1} em MPa;

ρ_1 - Tensão correspondente a 40% da tensão máxima em MPa;

ε_{a2} - Deformação axial correspondente à tensão ρ_2 em mm/mm;

ε_{a1} - Deformação axial igual a 5×10^{-5} em mm/mm.

Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de tração por compressão diametral foi realizado na prensa mecânica Shimadzu com célula de carga de 100 kN, com taxa de carregamento igual a 3MPa/min,

de acordo com as prescrições da (NBR 7222, 2011) . Este ensaios é conhecido como ensaio brasileiro para determinação indireta da resistência à tração. O ensaio foi realizado em discos de 50 mm de diâmetro e 25 mm de espessura, obtidos pelo corte de cilindros de 5 cm de diâmetro e 15 cm de altura. Para cada material tamponante em estudo, foram ensaiados pelo menos 6 corpos de prova para cada condição de ensaio.



Figura 3.26: (a) Prensa Shimadzu para ensaios de compressão, (b) Ensaio do Corpo de prova

A resistência à tração por compressão diametral foi calculada através da equação 3.13.

$$f_t = \frac{2 \cdot C_r}{D \cdot h \cdot \pi} \quad (3.13)$$

Onde:

f_t - Resistência à tração por compressão diametral em MPa;

C_r - Carga de ruptura do corpo-de-prova em N;

D - Diâmetro do corpo-de-prova em mm;

h - Espessura do corpo-de-prova em mm.

Propriedades Físicas (Permeabilidade à gás)

Para cada sistema tamponante estudado, foram ensaiados 3 corpos de prova (2 cm de diâmetro e 5 cm de altura) para cada condição de teste. As amostras foram secas em estufa com temperatura de 60°C e sem controle de umidade. O tempo de secagem foi no mínimo de 24h. A secagem foi encerrada quando a amostra não apresentou variação significativa de peso em duas medições sucessivas com intervalo de 1h.

Para a medição foi utilizada a balança de precisão. Com isso, foram determinadas as massas secas das amostras.

A permeabilidade do cimento ou de outro sistema tamponante pode prejudicar fortemente o isolamento hidráulico do tampão (NELSON e GUILLOT, 2006).

Por definição, a permeabilidade absoluta é a capacidade que uma rocha possui de se deixar atravessar por um fluido quando totalmente saturada por este fluido e submetida a uma diferença de pressão capaz de provocar um fluxo. E a permeabilidade aparente é permeabilidade absoluta sem a correção do efeito Klinkenberg.

Para determinação da permeabilidade à gás, as amostras foram ensaiadas no equipamento a N_2 . O fluido foi injetado na amostra com um diferencial de pressão constante. A permeabilidade à gás é calculada pela fórmula da equação 3.14.

$$k = \frac{2000 \cdot \mu_{gas} \cdot q_{gas} \cdot p \cdot L}{A \cdot (\Delta P)^2} \quad (3.14)$$

Onde:

k - permeabilidade à gás em mD ;

μ_{gas} - Viscosidade do gás em cp ;

q_{gas} - Vazão de injeção do gás em mL/s ;

ΔP - Diferencial de pressão em atm.

A - Área da seção transversal da amostra em cm^2 ;

L - Altura da amostra em cm ;

p - coeficiente de ajuste da pressão barométrica em atm.

Propriedades Térmicas (Expansão Térmica Diferencial)

Para a realização deste ensaio foi moldado 1 cubo com dimensão de 5 cm x 5cm x 5cm para cada condição de ensaio para cada sistema estudados. Após o período de cura e de envelhecimento, os corpos-de-prova foram cortados em prismas de dimensões iguais a 1 cm x 1cm x 4 cm e faceados em torno mecânico.

Antes de iniciar o ensaio, os prismas ficaram em estufa à 60°C até a estabilização da massa.

O ensaio foi realizado no equipamento C-Therm desde a temperatura ambiente até 150°C com taxa de aquecimento de 1°C/min.

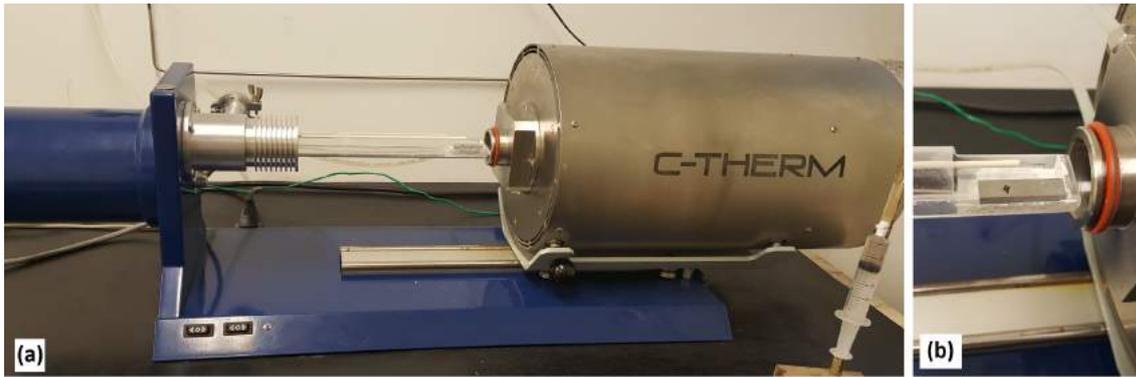


Figura 3.27: Ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica. (a) Equipamento de teste; (b) Amostra prismática no interior do equipamento.

Os coeficientes de dilatação térmica foram calculados segundo a equação xxxx.

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_{inicial} \cdot \Delta T} \quad (3.15)$$

Onde:

α - Coeficiente de dilatação térmica em ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$);

Δl - Variação no comprimento da amostra;

$l_{inicial}$ - Comprimento inicial da amostra;

ΔT - Variação de temperatura na região de expansão linear em $^{\circ}\text{C}$.

Análise Microestrutural

Durante o processo de envelhecimento das amostras, podem ocorrer reações químicas que alteram os produtos de hidratação. Algumas fases podem ser degradadas e novos produtos podem ser formados. As análises de difração de raios-X (DRX) e a análise termogravimétrica auxiliam na identificação dessas alterações que podem ocorrer com os sistemas cimentícios e não cimentícios quando os mesmos estão expostos a um ambiente com condições mais severas de temperatura, pressão ou em contato com fluidos mais reativos.

A análise por DRX permite identificar qualitativamente os compostos cristalinos existentes dos sistemas estudados enquanto que a análise termogravimétrica permite identificar e quantificar as fases voláteis em diferentes temperaturas.

A análise termogravimétrica permite identificar alterações ocorridas na amostra a partir da análise das perdas de massa dos compostos voláteis que ocorrem em temperatura específicas. Em pastas com cimento Portland, é possível distinguir as perdas de massa dos compostos como água livre, fases hidratadas, portlandita e carbonatos.

A determinação das quantidades de produtos hidratados e de portlandita pelo TG/DTG são frequentemente utilizados para acompanhar a reação do cimento Portland ou avaliar a reatividade de outros materiais adicionados a pasta. A TGA é capaz de identificar hidratos amorfos de raios-X, como C-S-H, e pode ser usada complementarmente a difração de raios-X (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Após o tempo de cura e envelhecimento, os corpos de prova foram rompidos e os fragmentos da parte central foram coletados e imersos em álcool isopropílico para interromper a hidratação até o preparo das amostras para as análises.

A preparação das amostras foi realizada no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/UFRJ). Para a realização dos ensaios, os fragmentos foram colocados em estufa de 60°C por 72 horas para secagem, em seguida foram triturados em um cadinho de ágatha e moídos em um pulverizador planetário a uma rotação de 350 rpm da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6 (figura 3.28) , de forma que o tamanho das partículas fique inferior à abertura da malha da peneira N°. 140 cuja abertura possui 106 µm.



Figura 3.28: Pulverizador de amostras

Depois as amostras foram quarteadas no quarteador da figura 3.29 e separadas em porções de aproximadamente de 10 gramas para cada ensaio.



Figura 3.29: Quarteador de amostras

Difratometria de raios-X (DRX)

A análise por DRX tem como objetivo identificar, qualitativamente, os minerais e compostos cristalinos presentes na amostra. Através dessa análise é possível identificar alterações nos compostos hidratados resultantes do processo de envelhecimento das amostras (DE SOUZA, 2006).

DE SOUZA (2006), em seu trabalho correlacionou as intensidades dos picos nos difratogramas com a quantidade do respectivo elemento na amostra. Segundo o autor, as intensidade refletem o grau de cristalinidade e a orientação dos composto dentro da amostra.

Os difratogramas de raios-X das amostras foram realizados no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/UFRJ). As análises foram obtidas pelo método pó, no equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação:

- Radiação de Co $K\alpha$ (35 Kv/40 mA);
- Velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$.

As interpretações qualitativas foram realizadas por comparação com os padrões existentes no banco de dados PDF02 (ICCD, 2006) em software Bruker AXS *Diffrac^{Plus}*.

As análises quantitativas permitiram determinar a quantidade de conteúdo amorfo nas amostras empregando o método de refinamento de espectro multifásico total (método de *Rietveld*) com software Bruker-AXS TOPAS, versão 4.2, e utilizando a fluorita (CaF_2 , PDS-00-035-0846) como padrão interno. Para a análise foram utilizadas as informações dos bancos de estruturas cristalinas da Bruker-AXS, do COD14 (*Crystallography Open Database*) ou do ICSD (*International Crystal Structure Database*).

Para cada sistema estudado foram analisadas as alterações ocorridas nas fases e produtos de hidratação. Primeiramente, foram identificados os compostos existentes nas amostras antes e após o envelhecimento para verificar se novos produtos foram formados.

Após a identificação dos produtos, foram analisadas as alterações ocorridas na portlandita. A análise da portlandita é fundamental pois redução de sua quantidade na amostra envelhecida pode indicar, por exemplo, que o seu consumo ocorreu devido a reação com sulfatos e resultou na produção de gipsita, etringita ou brucita. O pico mais intenso da portlandita em um difratograma não possui interferência com outros elementos permitindo uma análise mais fácil.

Com o propósito de auxiliar na interpretação dos resultados, estão apresentadas na tabela 3.16 as fases identificadas nos difratogramas pela análise qualitativa e a posição do pico mais intenso de cada fase.

Tabela 3.16: Fases identificadas e posições aproximadas dos picos mais intensos.

Espécie Química	Fórmula	Posição do Pico mais intenso (2θ)
Portlandita	$Ca(OH)_2$	21
Calcita	$CaCO_3$	34,3
Quartzo	SiO_2	31
Brucita	$Mg(OH)_2$	44,5
C4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	39,8
Sal	NaCl	37
Silicato de Cálcio	Ca_2SiO_4	37,5
Aluminato de Cálcio (Katoíte)	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)$	37,8
Periclase	MgO	50,5

Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

As pastas utilizadas em cimentação de poços de petróleo geralmente são compostas por cimento Portland Classe G. Os principais componentes do cimento Portland são óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro. Estas substâncias, quando aque-

cidas, reagem entre si formando os quatro principais componentes do cimento: o silicato tricálcico (C_3S), o silicato dicálcico (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), com suas respectivas quantidades que determinam são responsáveis pelas propriedades do cimento.

TAYLOR (1997), apresentou uma curva típica de TG de uma pasta de cimento com fator água-cimento de 0,50 (figura 3.30). Segundo o autor, o C-S-H perde água combinada desde a temperatura ambiente até 600 °C, o degrau entre 425 °C e 500 °C se deve principalmente pela decomposição da portlandita (CH). A perda acima de 550 °C deve-se em parte ao desprendimento do CO_2 , resultante da descarbonatação, e em parte aos estágios finais de desidratação de C-S-H e as fases de aluminato hidratado.

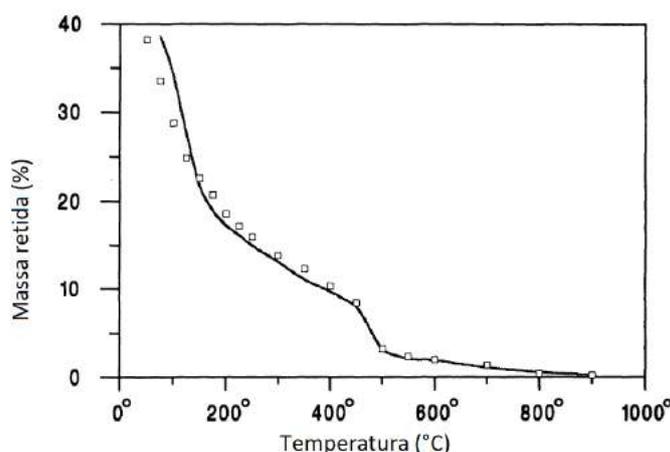


Figura 3.30: Curva de TG de uma pasta de cimento com fator $a/c = 0,50$, curada a 25°C por 14 meses (TAYLOR, 1997).

A curva derivada de termogravimetria auxilia na identificação das faixas de temperatura onde ocorre a decomposição de cada produto por meio na identificação dos picos de temperatura. Com exceção do CH e do $CaCO_3$, a perda de massa dos demais compostos hidratados ocorre em faixas de temperatura que se superpõem, sendo difícil a identificação dos picos isoladamente na curva DTA e quantificação das fases separadas ROCHA (2015).

A durabilidade das pastas de cimento pode ser comprometida principalmente por agentes de natureza ácida, promovendo a descalcificação da matriz e danificando sua estrutura. A fim de prolongar o tempo de vida útil do cimento, buscam-se novas formulações de pastas através da adição de aditivos que proporcionem maior resistência ao material.

A análise termogravimétrica teve como objetivo avaliar a influência do solução salina e da temperatura no envelhecimento das amostras pois, permite estimar, quantitativamente, a presença de espécies químicas. As reações químicas que podem

ocorrer, devido a solução de ataque, podem gerar alterações dos produtos hidratados da pasta de material cimentício ou similar, degradando algumas fases e/ou formando novos compostos. Durante o aquecimento da amostra é possível quantificar os componentes voláteis em diferentes temperaturas DE SOUZA (2006).

SCRIVENER *et al.*, 2016, explica que os minerais e hidratos podem sofrer várias reações térmicas como desidratação, desidroxilação, descarbonatação, oxidação, decomposição, fase de transição ou fusão. Estas reações são geralmente associadas as mudanças de massa residual da amostra após o ensaio ou a liberação de calor. A temperatura na qual esses processos ocorrem são típicos para cada mineral ou hidrato.

Antes de realizar o ensaio, a hidratação da amostra foi interrompida pela imersão das mesmas em álcool isopropílico. Segundo SCRIVENER *et al.* (2016), o uso de um solvente orgânico, como isopropanol, para remover a água livre, retarda a carbonatação mas não é capaz de evita-lá totalmente.

Durante o ensaio de TG a amostra foi aquecida e a perda de massa é registrada. Para uma melhor diferenciação entre as fases existentes na amostra, foi realizada a derivada da curva de TG. A análise da curva resultante da derivada é denominada de termogravimetria diferencial (DTG).

As análises foram realizadas no laboratório do CENPES/PETROBRAS. As amostras em pó foram secas em estufa a 60°C, por 24 horas, para eliminar a umidade superficial do material e em seguida foram submetidas a análise termogravimétrica.

As amostras, de aproximadamente 10 gramas, foram inseridas no equipamento SDTQ600 da TA Instruments inicialmente com aquecimento a uma taxa de 10 °C/*min* da temperatura ambiente a 35 °C, seguido de uma isoterma a 35 °C por 1 hora. As análises termogravimétricas foram realizadas a uma taxa de 10 °C/*min* aquecimento da temperatura de 35 °C até 1000 °C, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/*min* e cadinho aberto de platina. O resultado da análise é apresentado por uma curva de perda de massa ao longo do aquecimento, da temperatura ambiente até 1000°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi utilizado na investigação da morfologia dos produtos hidratados em uma superfície fraturada. Foram coletados pequenos fragmentos da parte central do corpos de prova fraturados para cada sistema de pasta. Os fragmentos foram fixados em uma fita de carbono em um suporte metálico. As amostras foram introduzidas na câmara do equipamento BAL-TEC SCD 005 (figura 3.31), à vácuo, onde foram recobertas com ouro (figura 3.32).



Figura 3.31: Equipamento utilizado para recobrir as amostras com ouro (BAL-TEC SCD 005)

O recobrimento com ouro tem como objetivo aumentar a condutividade da amostra para a realização do MEV. Após as amostras serem metalizadas foram realizadas as análises, utilizando detector de elétrons secundário para gerar as imagens.



Figura 3.32: Amostras recobertas com ouro

A análise microestrutural envolveu a investigação pela microscopia eletrônica de varredura combinado com a análise de distribuição de elementos (EDS). Com as imagens foi possível a visualização dos produtos da reação de hidratação, morfologia da matriz do cimento e interface da pasta com a resina

Foram obtidas imagens por MEV, a partir de superfícies fraturadas, dos sistemas curados (brancos) e dos sistemas envelhecidos em banho térmico por 60 dias.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos sistemas tamponantes

No presente item serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização experimental realizada nos sistemas tamponantes em seu estado fluido, em endurecimento e endurecido. A caracterização foi realizada antes de iniciar o estudo de influência do envelhecimento das amostras dos sistemas tamponantes estudados.

As formulações das pastas estudadas se encontram nas tabelas 3.3, 3.4, 3.6, 3.10 e 3.9.

4.1.1 Reologia

O ensaios de determinação das propriedades reológicas foram realizados na temperatura ambiente ($27^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{F}$) e nas temperaturas de BHCT ($67^{\circ}\text{C}/153^{\circ}\text{F}$ e $49^{\circ}\text{C}/120^{\circ}\text{F}$)

A partir das leituras obtidas no viscosímetro foram determinadas as curvas tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação para cada sistema estudado. As curvas das pastas com cimento foram ajustadas linearmente pelo modelo de *Bingham*, enquanto o sistema com resina apresentaram um comportamento reológico newtoniano, e com pouca ou nenhuma tensão de escoamento, permitindo que o sistema escoe sob tensões extremamente baixas. Os limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e gel final das pastas estudadas foram determinados e seus valores médios se encontram nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. A análise dos géis inicial e final são fundamentais para o desenvolvimento de um projeto de pasta. As pastas de cimento podem apresentar comportamento tixotrópico, segundo NELSON e GUILLOT (2006), a tixotropia pode ser observada pela análise dos valores reológicos das pastas. Segundo os autores o limite de escoamento é uma medida de forças atrativas que existem sob condição de fluxo e o gel é uma medida das forças atrativas entre as partículas sob condição estática.

A comparação entre as propriedades reológicas das pastas estudadas entre si ou

entre as formulações similares existentes na literatura é um desafio pois existem diferentes variáveis envolvidas no projeto de pasta. Os projetos de pastas são elaborados para cenários de poços específicos portanto, cada pasta possui uma determinada dosagem, diferentes aditivos e diferentes temperaturas de testes.

Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de reologia a 27°C/80°F

Sistema	G_i ($lbf - 100pe^2/Pa$)	G_f ($lbf/100pe^2-Pa$)	LE ($lbf/100pe^2-Pa$)	Viscosidade Plástica (cP)
P72	3,74-1,79	10,14-4,85	6,27-3,00	107,65
P73	6,40-3,06	21,85-10,47	9,82-4,70	89,03
P82	14,94-7,15	46,45-22,22	18,82-9,01	162,04
P75	13,871-6,64	25,075-12,00	32,73-15,67	198,04
P76	1,067-0,51	1,067-0,51	0,68-0,32	86,08

Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de reologia a 67°C/153°F

Sistema	G_i ($lbf/100pe^2-Pa$)	G_f ($lbf/100pe^2-Pa$)	LE ($lbf/100pe^2-Pa$)	Viscosidade Plástica (cP)
P72	4,27-2,04	8,00-3,83	7,93-3,81	85,42
P73	6,40-2,89	20,81-9,96	9,21-4,40	62,91
P82	22,41-10,72	59,75-28,60	25,65-12,28	125,12

As pastas P72 e P73 possuem valores similares de limites de escoamento e viscosidade plástica nas temperaturas de 27°C/80°F e 67°C/153°F. Enquanto, os valores das propriedades reológicas da pasta P82 são muito superiores. A pasta convencional e a pasta expansível possuem características similares as de uma pasta pura, ou seja, os valores de parâmetros reológicos são similares aos requisitos exigidos na norma para qualificação de cimento CPP da figura 2.17.

A pasta P82 é um sistema com baixo fator água-cimento devido a tecnologia utilizada de empacotamento de partículas. O alto teor de sólidos na pasta influencia nas propriedades reológicas da pasta. Os resultados dos parâmetros reológicos, da pasta P82, encontrados nesta pesquisa são similares aos valores apresentados nos trabalhos de JAMES *et al.* (2010) e WU *et al.* (2014) sobre pastas flexíveis e expansíveis.

Tabela 4.3: Resultados dos ensaios de reologia a 49°C/120°F

Sistema	G_i ($lbf/100pe^2$ -Pa)	G_f ($lbf/100pe^2$ -Pa)	LE ($lbf/100pe^2$ -Pa)	Viscosidade Plástica (cP)
P75	11,74-5,62	19,21-9,20	28,17-13,49	127,08
P76	1,07-0,51	1,07-0,51	1,07-0,51	25,21

Como o sistema de resina não possui sólidos em sua composição, o sistema P76 apresentou os menores valores de propriedades reológicas. O valor obtido para o limite de escoamento é quase nulo uma vez que seu comportamento reológico segue o modelo newtoniano. É importante ressaltar que a viscosidade da resina altera significativamente com a temperatura. O aumento de temperatura reduz sua viscosidade em uma taxa muito superior do que uma pasta de cimento. Os valores das leituras no viscosímetro a 100°F do sistema com resina foram similares ao sistema avaliado (AL-YAMI *et al.*, 2018b).

Por outro lado, a pasta P75, que contém 20% de resina em sua composição, apresentou o maior valor de limite de escoamento nas temperaturas ambiente e BHCT.

4.1.2 Filtrado

O ensaio de perda de fluido ou filtrado foi realizado com o objetivo de estimar a susceptibilidade destas pastas em perder parte de seu fluido aquoso para a formação (BALTHAR, 2010).

Como os ensaios das pastas P72, P73 e P75 duraram menos de 30 minutos, foram calculados os volumes de filtrado equivalente a 30 minutos de ensaio através da equação 3.5. Os resultados de tempo de desidratação (t), volume de fluido coletado durante o período de desidratação (Q_t), volume de fluido correspondente ao período de desidratação de 30 minutos (Q_{30}) e a espessura do reboco formado durante o ensaio (h) estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados dos ensaios de filtrado

Sistema	t (min)	Q_t (mL)	Q_{30} (mL)	h (mm)
P72	19,33	56,1	143,43	38
P73	26,67	53,8	117,03	39
P82	30,00	11,40	22,87	45
P75	8,33	52,7	198,80	38

As pastas P72, P73 e P75 contém aditivo controlador de filtrado em sua composição. Os valores de fluido perdido das pastas P72 e P73 foram semelhantes e in-

feriores ao valor de filtrado encontrado no trabalho de OSISANYA *et al.* (2017), que realizaram ensaios laboratoriais para validação de pastas de cimento para operações de P&A. A pesquisa utilizou uma pasta de cimento Portland Classe G com fator água-cimento de 44% composta por sílica, antiespumante e controlador de filtrado. O volume de fluido perdido pela pasta em 7,5 minutos foi de 60 mL. O valor equivalente desse volume em 30 minutos de teste é de 240 mL/30min OSISANYA *et al.* (2017).

A pasta P82 foi dosada sem controlador de filtrado entretanto, foi o sistema que apresentou a menor perda de fluido. A tecnologia de empacotamento das partículas adotadas na dosagem da pasta é o responsável por reduzir a quantidade de água requerida. Portanto, a pasta P82 é um sistema com alto teor de sólidos e maior viscosidade tendo menor perda de fluido.

Com base nos valores de propriedades reológicas da pasta P75, era esperado um volume de filtrado similar ao da pasta P82. Entretanto, foi o sistema com a maior perda de fluido em um menor tempo de ensaio. Na figura 4.1 é possível observar que o filtrado da pasta P75 é constituído pela fase aquosa e por parte da resina que filtrou e se concentrou na base e no topo da proveta.



Figura 4.1: Filtrado da pasta P75 indicando a presença de resina na base e topo da proveta

Segundo a ABNT NBR 9831 (2006), para qualificação de cimento Portland classe G para a sua aplicação em cimentação de poços de petróleo, o teor máximo de fluido livre de uma pasta, confeccionada com esse cimento e água (fac = 44%) é de 5,9% (ensaio em erlenmeyer)

4.1.3 Fluido Livre

O ensaio de fluido livre tem o objetivo de estimar a quantidade de fluido separado da pasta durante seu estado fresco após repouso. Os resultados de volume e teor de fluido de cada pasta estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados dos ensaios de fluido livre

Sistema	Volume (<i>mL</i>)	Teor de Fluido livre (%)
P72	2,0	0,8
P73	0,0	0,0
P82	0,0	0,0
P75	0,0	0,0

Não foram realizados os testes de filtrado e fluido livre para o sistema de resina pois o mesmo não possui sólidos em sua composição.

As pastas P73, P82 e P75 apresentaram fluido livre zero. O teor de fluido livre da pasta P72 foi de apenas 0,8%. Portanto, não foi necessário reformular o projeto de pasta.

Segundo BALTHAR (2010) as pastas empacotadas geralmente não apresentam fase sobrenadante após o período de repouso devido ao menor teor de água requerido para misturar as pastas.

Para NELSON e GUILLOT, 2006, o fluido livre é resultante da ação dos dispersantes que reduzem a tensão de escoamento e da viscosidade plástica. O aumento da dispersão entre as partículas faz com que a estrutura floculada não suporte o peso das partículas e o teor de fluido livre cresça. Por outro lado, o aumento da força gel reduz a quantidade de fluido segregado pois, o aumento das forças entre os grãos auxilia as partículas a suportarem o seu peso.

Outro fator responsável por reduzir a quantidade de fluido exsudado da pasta é o uso de materiais com superfície específica molhável superior ao grão de cimento como por exemplo, a sílica ativa.

Os resultados de fluido livre estão em consonância com os resultados das propriedades reológicas, mostrando que a pasta que apresentou exsudação é àquela que possui o maior fator água cimento e menores valores de gel inicial e final.

4.1.4 Sedimentação Estática

Os ensaios de sedimentação estática ou estabilidade tem como objetivo avaliar se ocorreu segregação da pasta durante o seu endurecimento. Foram realizados os ensaios em três corpos de prova para cada sistema estudado.

Os resultados de rebaixamento (Δh), massa específica de topo (ρ topo) e fundo (ρ fundo) e diferença entre as massas específicas de fundo e topo ($\Delta\rho$) estão apresentados na tabela 4.6.

O sistema P76 não foi submetido ao ensaio de estabilidade devido a ausência de sólidos na amostra.

Para o sistema ser considerado estável, o critério de aceitação recomendado pelo PROCELAB (2014) é que a diferença entre a massa específica do fundo e topo seja inferior a $0,5 \text{ lb/gal}$ ($0,06 \text{ g/cm}^3$) e rebaixamento de topo inferior a 5,0 mm.

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios de sedimentação estática

Sistema	Amostra	Δh (mm)	ρ topo (<i>lb/gal</i>)	ρ fundo (<i>lb/gal</i>)	$\Delta\rho$ (<i>lb/gal</i>)
P72	1	3,1	15,81	16,21	0,40
	2	1,8	16,14	16,16	0,02
	3	2,6	16,12	16,20	0,08
P73	1	0	15,44	15,71	0,27
	2	0	15,74	15,75	0,01
P82	1	3,5	15,92	16,17	0,25
	2	3,5	16,02	16,17	0,15
	3	3,9	16,18	16,27	0,09
P75	1	1,8	14,61	15,04	0,43
	2	2,1	14,75	15,07	0,32
	3	2,1	14,92	14,97	0,05

Foram observados pequenos rebaixamentos de topo em todos os corpos de prova ensaiados exceto, para os corpos de prova da pasta P73. Apesar da ocorrência de algum rebaixamento (pastas P72, P73 e P75), os resultados dessa propriedade e da diferença entre massas específicas de topo e fundo das amostras indicam que todas as pastas avaliadas são estáveis.

Apesar das leituras ascendentes e descendentes das deflexões do viscosímetro durante os ensaios de reologia, as pastas P82 e P75 apresentaram indícios de sedimentação, essas pastas são estáveis, de acordo com os ensaios de sedimentação estática.

4.1.5 Tempo de Espessamento (TE) e Tempo de Bombeabilidade (TB)

O tempo de espessamento (TE) foi determinado para investigar o efeito da formulação dos sistemas no desenvolvimento da resistência inicial, ou seja, o TE é

definido como o tempo necessário para a pasta atingir 100 unidades de consistência (Uc). A determinação do tempo de bombeabilidade (TB) também é fundamental para uma operação de cimentação.

Os resultados dos tempo de espessamento e bombeabilidade estão apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados dos ensaios de tempo de espessamento e bombeabilidade.

Sistema	TE (50 Uc)	TB (100 Uc)
P72	06h16min	06h00min
P73	06h24min	06h30min
P82	09h24min	08h24min
P75	07h12min	06h22min
P76	05h27min	04h48min

Os pastas P72, P73, P82 e P75 contém aditivo para retardar o processo de desenvolvimento da resistência, na formulação das pastas, com concentração de 0,03, 0,06, 0,04 e 0,05 gps, respectivamente.

A pasta P72 foi definida como referência, pois trata-se do sistema usualmente utilizado em operações de abandono de poços de petróleo. Ao comparar os resultados da pasta P73 com a convencional (P72) é possível verificar que a pasta contém o dobro de aditivo retardador em sua formulação. Com isso, os valores de TE e TB da pasta P73 permaneceu praticamente igual ao da referência mesmo após a adição do agente de expansão na pasta.

Em contrapartida, a pasta P82 apresentou um acréscimo de TE e TB, em relação a pasta P72, de aproximadamente 3 horas e 2h30, respectivamente. O fator água-cimento da pasta P82 é de 22,67%, ou seja, é uma pasta com alto teor de sólidos. E a pasta possui valores altos de gel inicial e final. Quando a gelificação ocorre durante o período de indução, não há hidratação significativa do grão de cimento (NELSON e GUILLOT (2006)) e sim, um aumento de forças entre os grãos intergranulares.

A pasta P75 apresentou um acréscimo de aproximadamente 1 hora no TE e 30 minutos no TB, em relação a pasta P72. Assim como a pasta P82, o fator água-cimento da pasta P75 é cerca de 50% inferior a de uma pasta convencional. Entretanto, o acréscimo no TE e TB foram menores do que o observado na pasta P82 pois, a pasta P75 possui maior concentração de aditivo retardador e 20% de resina em sua composição. Como pode ser observado na tabela 4.7, o sistema com resina (P76) apresentou os menores valores de TE e TB. Ou seja, o processo de solidificação da resina foi o mais acelerado do que de uma pasta contendo cimento em sua composição.

4.1.6 Resistência à Compressão Não-Destrutivo

Os gráficos que ilustram a evolução das resistências à compressão no tempo das pastas P72, P73, P82 e P75 se encontram no anexo A.2. Não foi realizado o teste do UCA para o sistema P76. As curvas de resistência no tempo das pastas P72, P73, P82 e P75 estão apresentados na figura 4.2.

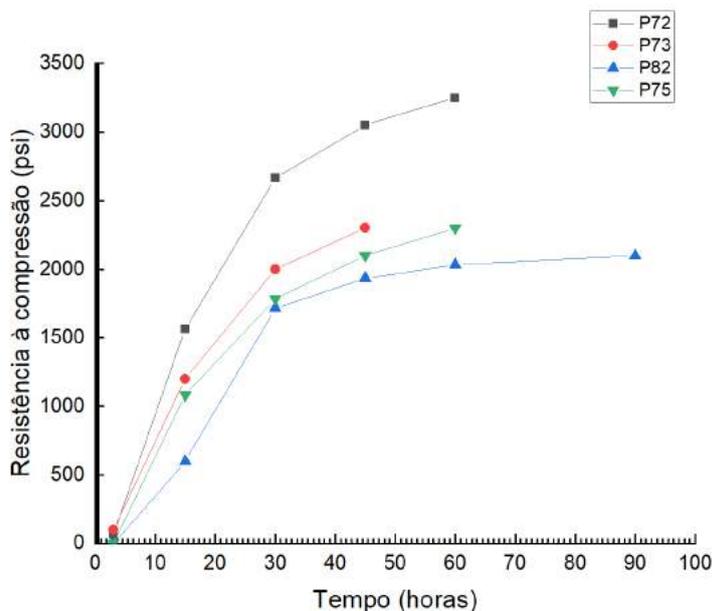


Figura 4.2: Gráficos obtidos no UCA para determinação da resistência à compressão no tempo das pastas P72, P73, P82 e P75.

Os resultados das resistências à compressão das pastas, em idades diferentes, se encontram na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultados dos ensaios de tempo de espessamento e bombeabilidade

Idade	P72	P73	P82	P75
Horas	(MPa-psi)	(MPa-psi)	(MPa-psi)	(MPa-psi)
3	0,46-66,7	0,69-100,0	0,0	0,0
15	10,68-1566,7	8,27-1200,0	4,14-600,0	7,47-1083,3
30	18,39-2666,7	13,79-2000,0	11,84-1716,7	12,30-1783,3
45	21,03-3050,0	15,86-2300,0	13,33-1933,3	14,48-2100,0
60	22,41-3250,0		14,02-2033,3	14,02-2300,0
90			14,48-2100,0	

A inclinação das curvas representam as taxas de ganho de resistência.

A pasta convencional (P72) apresentou a maior resistência à compressão e maior taxa de evolução da resistência enquanto a pasta flexível e expansível (P82) apresentou os menores valores, como pode ser visualizado na figura 4.2.

As pastas P73 e P75 apresentaram taxas de desenvolvimento e resistências à compressão similares.

As diferenças apresentadas nos valores de resistência à compressão e na taxa de desenvolvimento da resistência podem ser explicadas pela quantidade de material cimentício contida na formulação de cada sistema. As quantidade de cimento Portland classe G para o preparo de 600 mL de pasta para cada sistema tamponantes estudado podem ser encontrados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Massa de cimento Portland em 600 mL de pasta.

Sistema	Massa de cimento Portland (em 600 mL de pasta) (g)
Pasta Convencional (P72)	780,52
Pasta Expansível (P73)	747,39
Pasta Flexível e Expansível (P82)	294,17
Compósito cimento-resina (P75)	628,05

A resistência de uma pasta de cimento está diretamente relacionada com a quantidade de material cimentício em uma formulação. A pasta convencional possui a maior quantidade de cimento Portland e a pasta flexível expansível possui a menor quantidade de cimento em sua formulação. Desta forma, os valores encontrados de resistência à compressão pelo método UCA estão coerentes.

Cabe ressaltar, que os resultados da resistência à compressão obtidos pelo UCA são diferentes das resistências obtidas pelo ensaio destrutivo. Segundo BALTHAR (2010), os resultados obtidos pelo UCA são qualitativos e fornecem uma noção da cinética da reação de hidratação e do desenvolvimento da resistência.

No equipamento são utilizados modelos matemáticos para correlacionar o tempo de trânsito do pulso ultrassônico com a resistência da pasta. Esses modelos podem ser alterados para cada sistema de pasta. Por essa razão, não foi realizado o teste para o sistema com resina.

4.1.7 Aderência

Na tabela 4.10 estão os resultados de aderência dos cinco sistemas estudados. De acordo com as diretrizes da OIL & GAS UK (2015), os sistemas tamponantes devem apresentar aderência superior a 1 MPa (145 psi). A Oil & Gás definiu esse valor mínimo de aderência conforme a equação que descreve a força de cisalhamento necessária para movimentar o tampão da posição.

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot A}{A_c} \quad (4.1)$$

Onde:

ΔP - Diferença de pressão através do tampão em Pa;

A - Área da seção do tampão em m^2 ;

A_c - Área de contato entre o revestimento e tampão em m^2 ;

Foi considerado para o cálculo um revestimento de 9 5/8", diferencial de pressão de 6,9 MPa (1000 psi) e tampão com 1 metro de comprimento. A tensão de cisalhamento calculada foi de 0,37 MPa. Como o aumento do comprimento do tampão reduz essa tensão, a OIL & GAS UK (2015) estabeleceu o valor mínimo de 1,0 MPa (145 psi).

Tabela 4.10: Resultados dos ensaios de Aderência

Sistema	Amostra	Pressão (psi)	Média (psi)
P72	1	82,0	87,0 ± 5,0
	2	87,0	
	3	92,0	
P73	1	146,0	112,0 ± 4,9
	2	147,0	
	3	155,0	
P82	1	114,0	116,0 ± 2,83
	2	118,0	
P75	1	188,0	182,7 ± 4,7
	2	181,0	
	3	179,0	

A pasta P72 foi utilizada como referência. Foi observado um aumento de 28,7% no valor de aderência das pasta P73. A pasta expansível possui em sua composição o agente de expansão MgO . Desta forma, o aumento da aderência se deve ao aumento de volume dos novos produtos formados (Hidróxido de Magnésio e Etringita) (MAZUROK *et al.*, 2017).

A mesma tendência de aumento no valor de aderência é observada para a pasta P82 que possui em sua composição o MgO e óxido de cálcio magnésio.

O sistema P75 apresentou os melhores resultados para aderência. Ocorreu um acréscimo de 110% na tensão de cisalhamento da pasta com 20% de resina. Esse resultado é esperado porque a resina epóxi tem grande capacidade de adesão (ALYAMI *et al.*, 2018b).

Segundo a informação disponibilizada no sítio eletrônico da HALLIBURTON, a influência da resina na aderência de um sistema de cimento foi determinada revestindo o interior de um molde de teste de aderência com resina, em seguida, foi adicionando cimento ao molde. Verificou-se que uma fina camada de resina entre o cimento e o molde aumentou a aderência em seis vezes.

Não foi realizado o ensaio de aderência para o sistema com resina para não perder a célula metálica do teste uma vez que a resina epóxi é muito adesiva. Com isso, pode-se esperar um crescimento significativo no valor de aderência com base nos resultados obtidos da pasta de cimento com apenas 20% de resina.

4.1.8 Retração e Expansão

Os ensaios de retração e expansão foram realizados com os sistemas desde seu estado fluido até o seu endurecimento. Os resultados obtidos nos testes se encontram na tabela 4.11. Não foi possível a realização deste ensaio para o sistema de resina (P76).

Tabela 4.11: Resultados dos ensaios de Retração e Expansão

Sistema	Amostra	$L_{inicial}$ (mm)	L_{final} (mm)	l_{Δ} (%)
P72	1	14,6	14,468	-0,047
	2	14,517	14,446	-0,025
	3	14,574	14,539	-0,013
P73	1	11,347	11,727	0,136
	2	11,348	11,782	0,155
	3	11,234	11,718	0,173
P82	1	11,412	11,757	0,124
	2	11,561	11,869	0,111
	3	11,428	11,73	0,108
P75	1	14,74	14,784	0,0158
	2	14,56	14,576	0,0058
	3	11,375	11,528	0,0548

O resultado de retração da pasta de cimento convencional era esperado devido à retração autógena que ocorre durante a reação de hidratação da pasta de cimento, pois essa pasta apresenta o maior consumo de cimento.

As expansões das pastas P73 e P82 se devem ao agente de expansão (MgO) adicionado às suas formulações. Esse resultado está em conformidade com o estudo de MAZUROK *et al.* (2017) mencionado anteriormente. O óxido de magnésio ao reagir com a água produz o hidróxido de magnésio, conhecido como brucita. A

brucita possui propriedade expansiva devido ao aumento do volume produzido na matriz cimentícia. O volume ocupado pelos produtos de reação do MgO com a água é superior aos volumes ocupados pelos reagentes da reação.

A pasta P82 possui óxido de cálcio magnésio portanto, de acordo com MAZURK *et al.* (2017), a pasta deveria ser mais expansível do que a pasta P73. O óxido de cálcio é um agente de expansão mais efetivo que o óxido de magnésio pois, ao reagir com a água produz grandes quantidade de portlandita, que são compostos volumosos.

Através da análise por difração de raios-X foi verificado que a portlandita disponível na matriz de cimento foi consumida durante o período de envelhecimento.

Esse efeito pode explicar a minimização do processo de expansão da pasta P82. A redução observada na permeabilidade da pasta dificultou a difusão dos íons agressivos na matriz cimentícia. Esse aumento da resistência aos fluidos agressivos reduziu a quantidade produzida de brucita na pasta P82 em comparação com a pasta P73. Além de consumir grande parte do hidróxido de cálcio que também é expansivo.

A pasta P75 não apresentou alteração em sua dimensão, ao ser comparada com a pasta convencional (P72).

Não foi realizado o ensaio de retração/expansão para o sistema com resina devido ao receio de perder a célula do teste, uma vez que a resina epóxi é altamente adesiva. Entretanto, foi observada a cura do sistema em uma proveta e o sistema P76 apresentou uma contração volumétrica de 3 a 4 % durante o processo de cura.

4.1.9 Calorimetria Isotérmica

O calor de hidratação é um importante fator que afeta as características e o comportamento de pastas de cimento Portland, o qual sofre alterações sobre o efeito da adição de aditivos. A figura 4.3 ilustra a evolução do fluxo de calor das pastas de cimento em função do tempo de hidratação e na figura 4.4 estão representadas as curvas de calor total acumulado.

Foram determinadas as curvas calorimétricas isotérmicas das pastas P72, P73 e P82 na temperatura de 67°C.

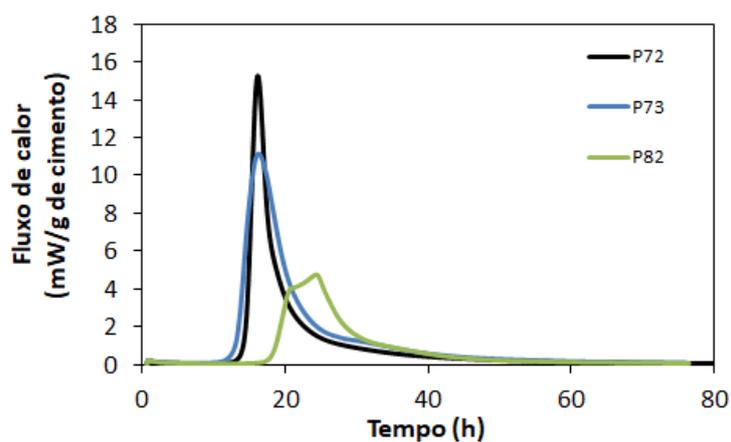


Figura 4.3: Calor total acumulado das pastas de cimento em função do tempo de hidratação.

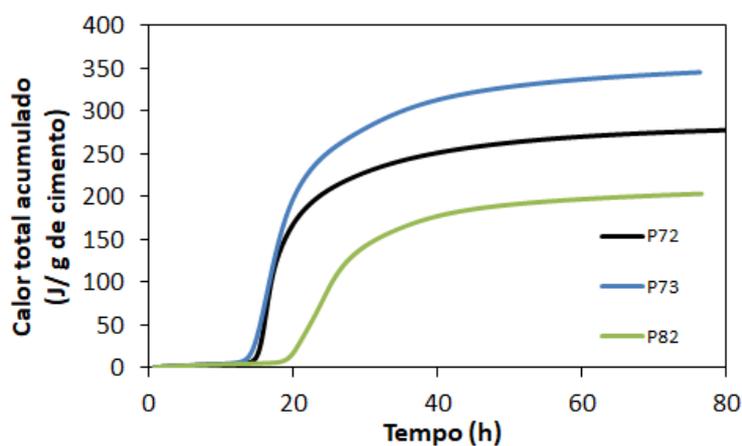


Figura 4.4: evolução do fluxo de calor das pastas de cimento em função do tempo de hidratação.

Tabela 4.12: Duração e fluxo de calor no período de indução

Os períodos de indução e de aceleração, bem como os fluxos de calor e calor total acumulado das pastas estão apresentados nas tabelas 4.12 e 4.13.

Sistema	Início (h)	Fim (h)	Duração (h)	Fluxo de Calor mínimo (mW/g)
P72	0,71	14,51	13,80	0,077
P73	0,70	13,18	12,48	0,096
P82	0,70	18,24	17,54	0,061

Tabela 4.13: Duração e fluxo de calor no período de aceleração

Sistema	Início (h)	Taxa de reação (k)	Fluxo de Calor Máximo (mW/g)	Duração (h)	Calor Total (J/g)
P72	14,51	10,78	15,25	1,68	275,15
P73	13,18	4,68	11,14	3,12	343,73
P82	18,24	1,74	4,77	6,13	201,65

A técnica de calorimetria isotérmica foi útil na avaliação do processo de hidratação. Foi observado que a redução no teor água-cimento e conseqüentemente, a diminuição da disponibilidade de cimento Portland classe G foram responsáveis pela decréscimo do grau de hidratação das pastas a longo prazo.

Com relação ao período de aceleração foi observado que na pasta P82 ocorreu um prologamento do período de indução que foi atribuído ao uso do aditivo superplastificante. O uso de aditivo dispersante gerou períodos de dormência mais longos e, conseqüentemente, retardou o crescimento dos produtos de hidratação do cimento (PINHEIRO, 2015).

Ao compararem-se as curvas das pastas P72 e P73, nota-se que a pasta P72 possui o menor valor de calor de hidratação acumulado total (figura 4.4) e conseqüentemente, menor formação de portlandita. Entretanto, a pasta P72 possui a maior taxa de hidratação inicial. Esse resultado está em consonância com SCRIVENER *et al.* (2016) que apresentou o efeito do fator água-cimento da pasta na cinética de hidratação. A redução na relação água-cimento acelera a cinética de reação de hidratação da pasta nas idades iniciais. Entretanto, a longo prazo, o grau de hidratação da pasta reduz. A aceleração da hidratação inicial ocorre devido a concentração de íon álcalis nos poros. A redução na hidratação final, se deve a baixa disponibilidade de água na pasta para realizar a hidratação total dos grãos de cimento e ao pouco espaço existente para o crescimento dos produtos hidratados.

No período de aceleração, a máxima taxa de reação do C_3S foi obtida para a pasta P72 enquanto a pasta P82 apresentou o menor valor e conseqüentemente, o maior duração do período de aceleração. A curva de calorimetria da pasta P82, no fim do período de aceleração, apresentou um pico referente à hidratação do C_3S e em seguida o pico referente à exaustão do sulfato.

A pasta P82 possui o menor fator água-cimento e menor quantidade de cimento em sua formulação. A pasta flexível e expansível (P82) apresentou os menores valores de calor de hidratação acumulado e fluxo de calor nas primeiras horas.

4.2 Estudo da Influência do Envelhecimento nas Propriedades Físicas e Térmicas

4.2.1 Propriedades Físicas (Permeabilidade à gás)

De acordo com as diretrizes da OIL & GAS UK (2015), a permeabilidade à gás dos sistemas tamponantes após o processo de envelhecimento não deve inferior a 50% do valor inicial.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à nitrogênio da pasta convencional antes e após o envelhecimento estão na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta convencional.

Sistema	Amostra	Perm. Aparente (mD)	Média ± DP (mD)	Perm. Absoluta (mD)	Média ± DP (mD)
P72B1	1	0,191		0,139	
	2	0,200	0,180 ± 0,028	0,146	0,130 ± 0,022
	3	0,148		0,105	
P72B2	1	0,116	-	0,080	-

As permeabilidades aparentes e absoluta da pasta convencional após o envelhecimento (P72B2) reduziram 35% e 38%, respectivamente. A redução na permeabilidade da pasta pode ser explicada pela formação dos produtos de hidratação da pasta de cimento e pela formação do carbonato de cálcio, produto da reação de carbonatação, que preenche os poros da pasta endurecida reduzindo a permeabilidade.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à nitrogênio da pasta expansível antes e após o envelhecimento estão na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta expansível

Sistema	Amostra	Perm. Aparente (mD)	Média ± DP (mD)	Perm. Absoluta (mD)	Média ± DP (mD)
P73B1	1	0,191		0,139	
	2	0,144	0,2033 ± 0,05	0,101	0,148 ± 0,13
	3	0,275		0,206	
P73B2	1	1,360		1,190	
	2	1,440	1,201 ± 1,200	1,270	1,050 ± 0,043
	3	0,802		0,691	

A pasta expansível após o ataque da solução de salmoura (P73B2), apresentou alterações drásticas nas propriedades mecânicas e físicas da pasta. Houve um

acréscimo de 248% na permeabilidade aparente e 296% na permeabilidade absoluta da pasta após o envelhecimento. Esse aumento significativo era esperado e está em conformidade com os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e tração. A expansão da pasta e a degradação da matriz cimentícia pela formação do $M - S - H$, pelo ataque de sulfatos, criaram fissuras que aumentaram a capacidade de transporte de fluidos da pasta.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à nitrogênio da pasta flexível expansível antes e após o envelhecimento estão na tabela 4.16.

A pasta flexível e expansível (P82B2) apresentou um aumento significativo no valor de permeabilidade à gás após o período de envelhecimento, ver tabela 4.16, em contradição com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos que apresentaram melhorias em suas propriedades. As permeabilidades aparente e absoluta da pasta P82 incrementaram em 167% e 187%, respectivamente, após o ataque pela solução de salmoura. A expansão da pasta criou fissuras visíveis no corpo de prova que possibilitou o aumento na capacidade de transporte de fluidos mas não prejudicou as propriedades mecânicas da pasta.

Tabela 4.16: Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta expansível e flexível

Sistema	Amostra	Perm. Aparente (mD)	Média ± DP (mD)	Perm. Absoluta (mD)	Média ± DP (mD)
P82B1	1	0,190	-	0,137	-
	1	0,595		0,472	
P82B2	2	0,723	0,676 ± 0,058	0,582	0,541 ± 0,049
	3	0,710		0,57	

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à nitrogênio da pasta de cimento com resina, antes e após o envelhecimento, estão na tabela 4.17. O compósito de cimento com resina (P75), que contém 20% de resina na sua formulação, apresentou um resultado satisfatório para a permeabilidade da pasta não envelhecida. A adição de uma pequena quantidade de resina epóxi na formulação da pasta de cimento Portland Classe G foi suficiente para reduzir a permeabilidade da pasta. A permeabilidade da pasta P75, antes do envelhecimento, foi inferior ao limite de detecção do equipamento como pode ser observado na tabela 4.17.

Após o envelhecimento da amostra na solução de salmoura, a permeabilidade média absoluta da pasta P75 aumentou para um valor similar à da pasta P82.

No estudo de PANG *et al.* (2018), concluiu que não ocorre reação química entre a resina e a pasta de cimento base. Entretanto, os grupos hidroxilas das cadeias poliméricas da resina reagem com o íon cálcio da solução. Se não houver impedimento

espacial entre o filme de resina e o meio aquoso, se forma um região de nucleação para formação e crescimento dos cristais de portlandita. Além disso, devido à maior área de nucleação, ainda segundo PANG *et al.* (2018), ocorre uma expansão do cristal portlandita e uma certa quantidade de etringita e $C - S - H$ são formados intercaladas em torno da resina e pasta. Com isso, durante o processo de hidratação e endurecimento do cimento, uma rede interpenetrante nas fases de cimento-resina da estrutura de pasta são estabelecidas.

Tabela 4.17: Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás da pasta de cimento com resina

Sistema	Amostra	Perm. Aparente (mD)	Média \pm DP (mD)	Perm. Absoluta (mD)	Média \pm DP (mD)
P75B1	1	<0,001		<0,001	
	2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	3	<0,001		<0,001	
P75B2	1	0,201	0,444	0,148	0,370
	2	0,687		0,591	

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à nitrogênio do sistema com resina epóxi, antes e após o envelhecimento, estão apresentados na tabela 4.18. A permeabilidade da pasta P75 foi inferior ao limite de detecção do equipamento.

Tabela 4.18: Resultados dos ensaios de permeabilidade à gás do sistema de resina epoxi

Sistema	Amostra	Perm. Aparente (mD)	Perm. Absoluta (mD)
76B1	1	<0,001	<0,001
	2	<0,001	<0,001
	3	<0,001	<0,001
76B2	1	<0,001	<0,001
	2	<0,001	<0,001
	3	<0,001	<0,001

4.2.2 Propriedades térmicas (Expansão Térmica Diferencial)

O coeficiente de dilatação térmica é definido como a variação linear que ocorre em um comprimento unitário devido a uma variação unitária de temperatura. A determinação dessa propriedade é importante, pois a expansão linear está relacionada

com às variações volumétricas da pasta decorrentes dos gradientes térmicos. Na construção de um poço de petróleo, que contém diferentes materiais com coeficientes de expansão térmicas diversas, a variação da deformação do material produzida por diferenciais de temperatura, podem produzir tensões suficientes para provocar fraturas na pasta de cimento, "descolamento" ou outros modos de falha. Esses efeitos são causados pelas diferenças de coeficiente de expansão entre o revestimento e o material tamponante (OIL & GAS UK, 2015).

De acordo com as diretrizes da OIL & GAS UK (2015), os coeficientes de expansão térmica dos materiais tamponantes devem ser iguais ao valor de coeficiente de expansão térmica do revestimento mais ou menos um desvio padrão de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, ou seja, seus valores devem estar, aproximadamente, entre 9 e $19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Na Tabela 4.19 estão apresentados os resultados do ensaio de expansão térmica dos sistemas estudados antes e após o envelhecimento. Através do ensaios foram obtidas as seguintes informações: comprimento inicial da amostra (l_i), temperatura inicial ($T_{inicial}$) e temperatura final (T_{final}) da região linear, coeficiente de dilatação térmica de cada amostra (α), coeficiente de dilatação térmica médio (α_{medio}) e o coeficiente de variação (CV) de cada sistema.

Tabela 4.19: Coeficientes de dilatação térmica dos sistemas antes e após o envelhecimento

Sistema	Amostra	l_i (mm)	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	α_{medio} ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	CV (%)
P72B1	1	25,31	30,04	80,06	8,72	7,95	-
	2	39,73	30,07	80,00	7,17		
P72B2	1	40,30	30,03	80,01	9,28	9,18	-
	2	40,30	30,03	80,01	9,08		
P73B1	1	36,53	30,03	60,00	5,58	5,67	12,9
	2	36,58	30,02	60,03	6,44		
	3	36,64	30,02	60,02	4,99		
P73B2	1	40,00	30,00	60,01	7,91	7,46	-
	2	39,75	30,02	60,00	7,01		
P82B1	1	39,30	30,09	80,00	7,83	7,78	-
	2	39,00	30,00	80,00	7,74		
P82B2	1	39,88	30,03	80,01	6,85	5,60	26,5
	2	40,00	30,01	80,00	5,98		
	3	39,73	30,01	80,02	3,96		
P75B1	1	36,65	30,00	80,01	9,94	8,66	11,1
	2	36,65	30,05	80,01	8,25		
	3	36,60	30,02	80,00	7,69		
	4	36,63	30,07	80,03	8,75		
P75B2	1	39,85	30,06	80,01	6,73	6,93	-
	2	30,10	30,07	80,01	7,12		
P76B1	1	40,13	30,01	80,04	7,04	7,15	1,9
	2	39,90	30,00	80,00	7,10		
	3	39,88	30,00	80,02	7,30		
P76B2	1	40,00	30,03	80,02	7,66	7,72	1,1
	2	40,00	30,03	80,00	7,69		
	3	40,10	30,04	80,04	7,81		

Os coeficientes de dilatação térmica médios das pastas, antes e após o envelhecimento, variaram entre $5,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $9,18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Analisando os valores dos coeficientes de dilatação térmica dos corpos de prova antes do envelhecimento, verificou-se que a pasta expansível (P73B1) possui o menor valor de α ou seja, é necessária uma maior variação térmica para dilatar a pasta endurecida. A pasta com resina, P75B1, possui o maior coeficiente de dilatação térmica.

A figura 4.5 ilustra os coeficientes médios dos cinco sistemas estudados antes e após o processo de envelhecimento.

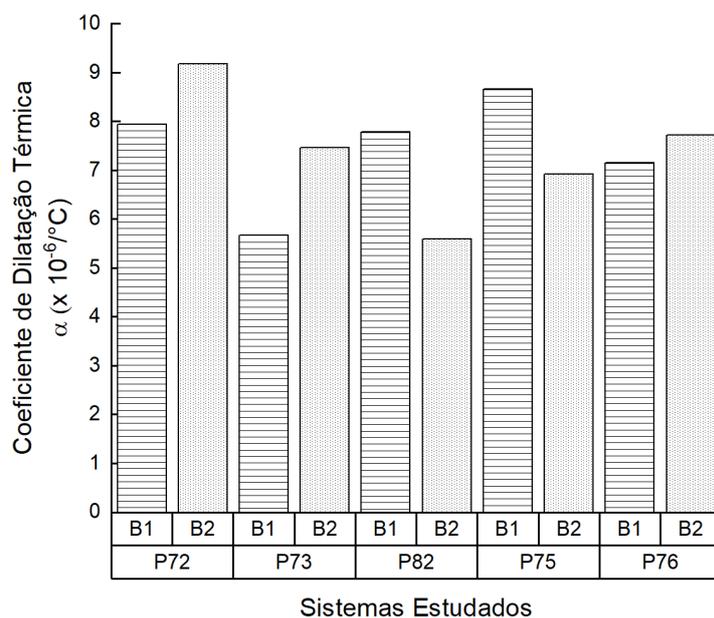


Figura 4.5: Coeficientes médios dos sistemas estudados antes e após o envelhecimento.

Após o período de envelhecimento, há uma tendência de aumento nos coeficientes de dilatação térmica das pastas P72, P73 e P76. Em contrapartida, ocorreu um decréscimo nos valores médios dessas propriedades para as pastas P82 e P75.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Na tabela 4.20 se encontram os percentuais de massa residual para cada amostra.

Tabela 4.20: Teor de massa residual por Termogravimetria

Sistema	Massa residual (%)	Δ massa residual $(m_{\text{branco}} - m_{\text{envelhecido}})/m_{\text{branco}}\%$
72B1	79,5	8,43
72B2	72,8	
73B1	76,51	6,15
73B2	71,8	
82B1	74,68	2,85
82B2	72,55	
75B1	74,0	18,6
75B2	60,2	
76B1	7,40	
76B2	7,52	-1,6

As pastas de cimento P72, P73, P82 e P75 apresentaram a mesma tendência de redução na massa residual. Essa redução pode indicar, por exemplo, que as pastas envelhecidas estão mais hidratadas ocorrendo maior perda de material volátil dessas fases. A pasta P75 apresentou a maior variação de massa residual. Após o envelhecimento, houve uma redução de 18,6% em relação a massa residual da amostra branca. O sistema de resina epóxi apresentou um pequeno acréscimo na massa residual após o envelhecimento, ou seja, ocorreu um decréscimo na quantidade de materiais voláteis.

No trabalho de ROCHA (2015), em virtude do aumento percentual de sal na formulação da pasta, a curva de TG apresentou um acréscimo da massa perdida em torno da temperatura de 900°C. Esse fenômeno sugere que a massa perdida nessa temperatura se deve a decomposição do sal.

A hidratação das pastas de cimento foram interrompidas diluindo e removendo água presente nos poros da pasta de cimento por um solvente orgânico (álcool isopropílico). Pequenos fragmentos ficaram submersos em uma quantidade relativamente grande de solvente por um determinado período de tempo. Segundo (SCRIVENER *et al.*, 2016) podem ocorrer interações do solvente com $C - S - H$ e a portlandita. Os solventes também podem afetar os picos de perda de massa da análise de TG/DTG das fases etringita e AF_m . O armazenamento prolongado em isopropanol desidratado (C4AsH12) pode aumentar indiretamente a massa perdida na faixa de temperatura típica para a decomposição de carbonato em cimentos hidratados. O aumento da perda de peso na temperatura do carbonato tem sido atribuída a uma reação dos solventes orgânicos liberados durante a análise de TG com a portlandita, resultando na formação de carbonato de cálcio durante a análise

de TG.

Portanto, a perda de massa registradas na temperatura de 900°C, nas amostras envelhecidas desta pesquisa, pode estar associada a decomposição do sal (NaCl) e da calcita.

4.3 Estudo da Influência do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais

A análise estatística dos resultados mecânicos foi realizada pelo método da análise das médias através do teste de hipótese "t" para duas amostras de tamanho diferentes. Foi utilizado o programa computacional OriginPro 9 a um nível de confiança igual a 95%.

4.3.1 Pasta Convencional (P72)

Ensaio Mecânico

Para a pasta convencional (P72), não foram observadas diferenças estatísticas significativas nos valores de resistência à compressão, deformação de ruptura e no módulo de elasticidade após o processo de envelhecimento.

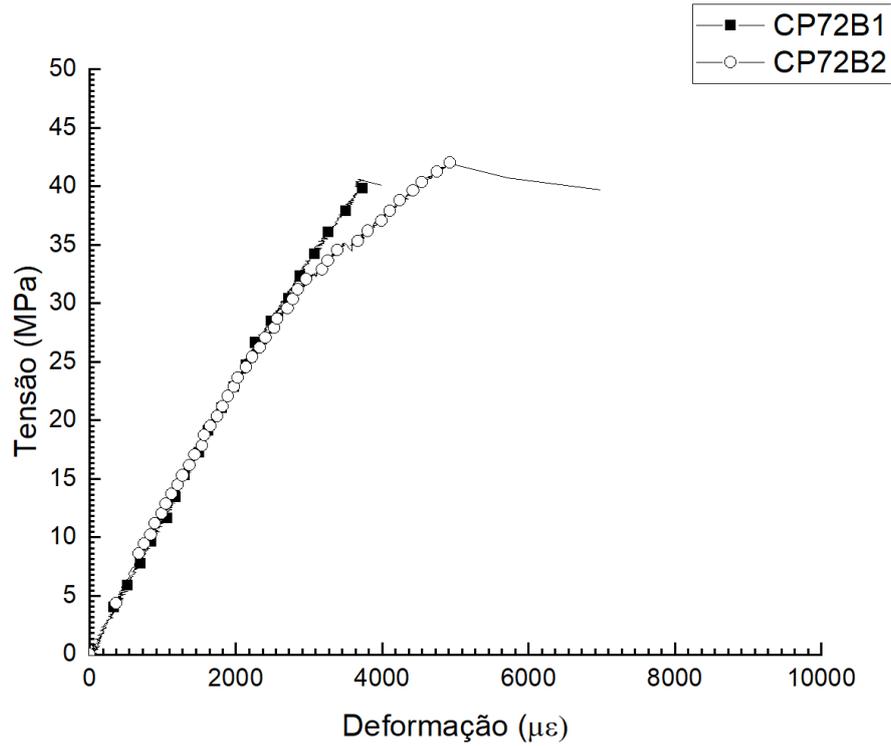


Figura 4.6: Curvas tensão *versus* deformação sob compressão da pasta P72 (antes e após envelhecimento).

Tabela 4.21: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta convencional

Sistema	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação ($\mu\epsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P72B1	42,4	8,1	4332,9	25,6	11,8	7,98
P72B2	41,7	6,0	4760,4	16,3	11,8	1,58

Os modos de ruptura das pastas antes do envelhecimento (P72B1) e envelhecidas (P72B2) ensaiadas após 14 dias de cura e 60 dias de envelhecimento, respectivamente, estão ilustrados na figura 4.7 (a) e (b), respectivamente.

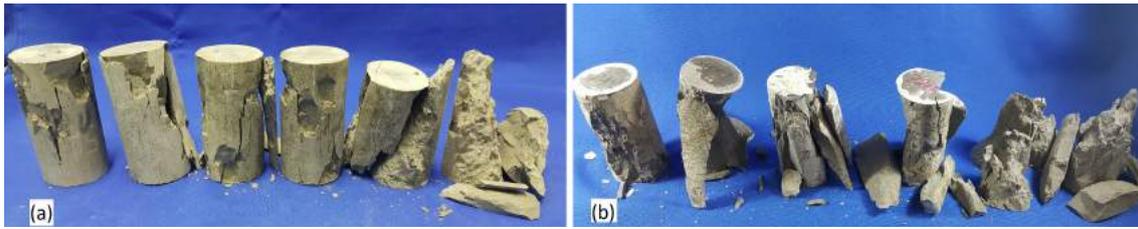


Figura 4.7: (a) Modo de ruptura da pasta convencional após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura da pasta convencional envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

Na idade de 14 dia de cura as pastas apresentaram modos de fratura cônico e cisalhado (figura 4.7 (a)), enquanto que nos corpos de prova envelhecidos por 60 dias, os modos de ruptura foram predominantemente colunar com formação de cones (figura 4.7 (b)).

Os valores de carga, resistência à tração e seus respectivos coeficientes de variação estão apresentados na tabela 4.22. A análise estatística dos resultados de resistência à tração por compressão diametral da pasta P72 indicou que estes resultados apresentam diferenças significativas. Foi observada uma redução de 27,0% na resistência à tração da pasta P72 após o envelhecimento.

Tabela 4.22: Resistência à compressão diametral da pasta convencional- P72

Sistema	Força (kN)	Tensão (MPa-psi)	CV (%)
P72B1	8,68	4,42-641,7	8,26
P72B2	6,34	3,23-468,3	0,65

Os modos de fratura da pasta convencional após o ensaio de tração por compressão diametral estão apresentados na figura 4.8.

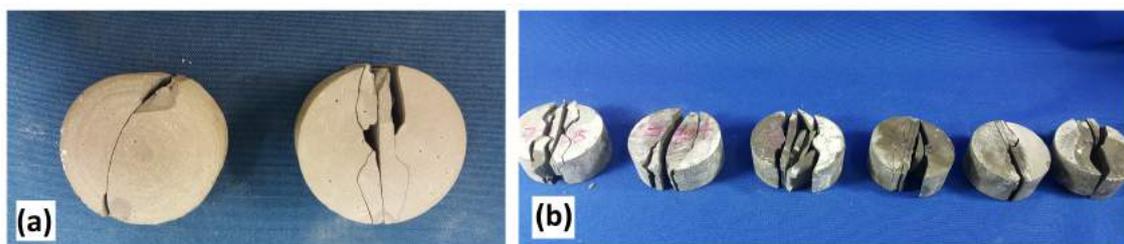


Figura 4.8: Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração. (a) Antes do envelhecimento (P72B1), (b) Após envelhecimento (P72B2).

Difração de Raios-X

Os difratogramas da pasta convencional estão ilustrados na figura 4.9.

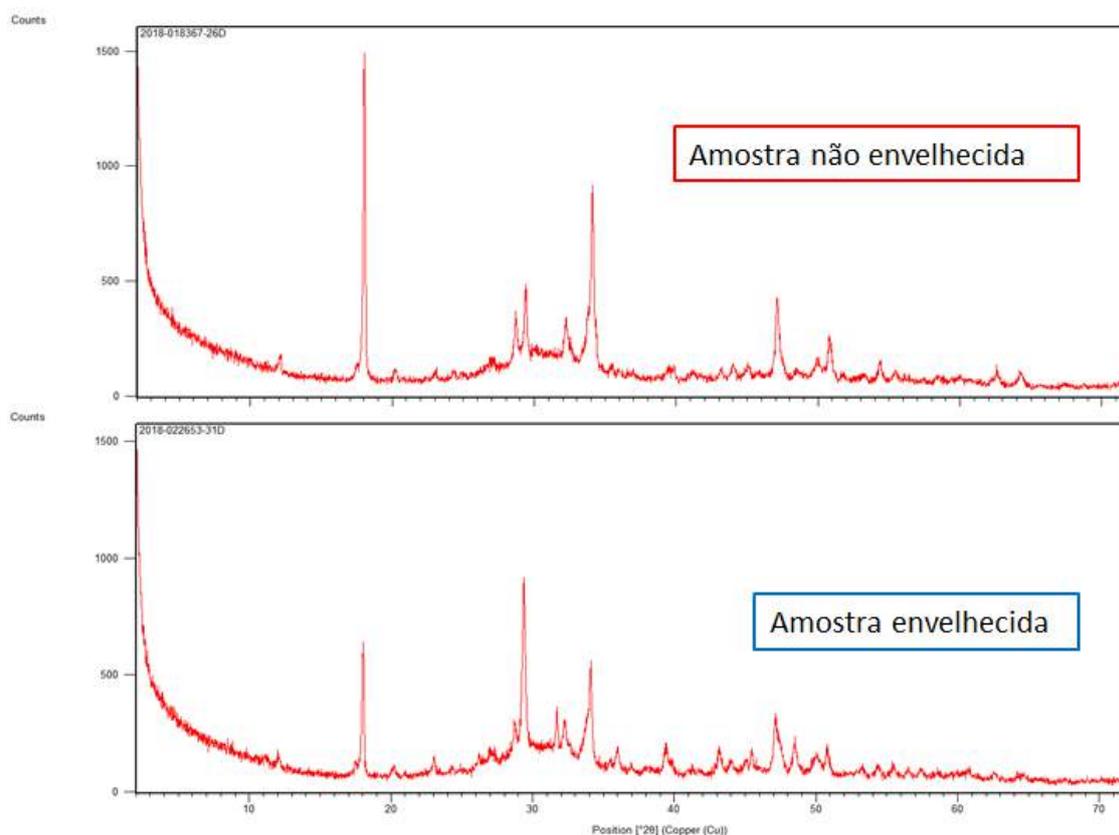


Figura 4.9: Difratogramas das amostras P72 antes do envelhecimento (P72B1) e das amostras após o envelhecimento (P72B2).

Foram identificadas, em ambas as amostras, portlandita, produtos não hidratados e fase aluminato de cálcio hidratado.

Realizando a análise comparativa da intensidade dos picos, pode-se observar que ocorreu uma pequena redução na intensidade do pico da portlandita da amostra da pasta P72 envelhecida. Essa redução sugere que ocorreu, por exemplo, dissolução da portlandita. Não foram identificadas a presença de gipsita e etringita nas amostras. As quantidades destas fases podem ter sido inferiores à 5% e, desta forma, inviabilizando a detecção pelo equipamento. As fases hidratadas, portlandita e katoíte estão presentes nas amostras envelhecidas, comprovando que a hidratação da amostra permaneceu durante o seu envelhecimento e desta forma, suas propriedades físicas e mecânicas não foram comprometidas.

Também ocorreu um acréscimo na intensidade do pico de calcita, da amostra envelhecida, sugerindo que ocorreu carbonatação da pasta durante o período de envelhecimento. O processo de carbonatação, durante o envelhecimento, corrobora

os resultados obtidos de permeabilidade da pasta envelhecida. A redução observada na permeabilidade da pasta, pode ser explicada pelo aumento da quantidade de precipitado de carbonato de cálcio que obstruiu a passagem de fluidos nos poros da matriz de cimento.

Na amostra envelhecida, também foi detectada a presença de NaCl proveniente da solução de salmoura.

Mediante o uso do método de *Rietveld* foi confirmado que nas amostras envelhecidas ocorreu uma redução na quantidade de portlandita e aumento na quantidade de calcita. Desta forma, durante o envelhecimento ocorreu a carbonatação da amostra. Também foi observado um acréscimo na quantidade de material amorfo da amostra envelhecida indicando que o processo de hidratação prosseguiu durante o período de envelhecimento das amostras.

Tabela 4.23: Quantificação cristalino-amorfo da pasta convencional antes e após o envelhecimento (T%).

fase	P72B1	P72B2
Amorfo	61,2	65,1
C_3S	4,1	2,1
C_2S	1,3	2,0
C_3A	0,0	1,1
C_4AF	9,4	7,0
Calcita	1,9	5,0
Portlandita (CH)	13,2	8,5
Sílica (Quartzo)	0,3	0,6
Katoite	8,1	6,3
NaCl	0,0	2,4
Gesso	0,0	0,0
Etringita	0,0	0,0

Termogravimetria

Na figura 4.10 estão ilustradas as curvas de TG/DTG sobrepostas das amostras brancas e envelhecidas da pasta convencional.

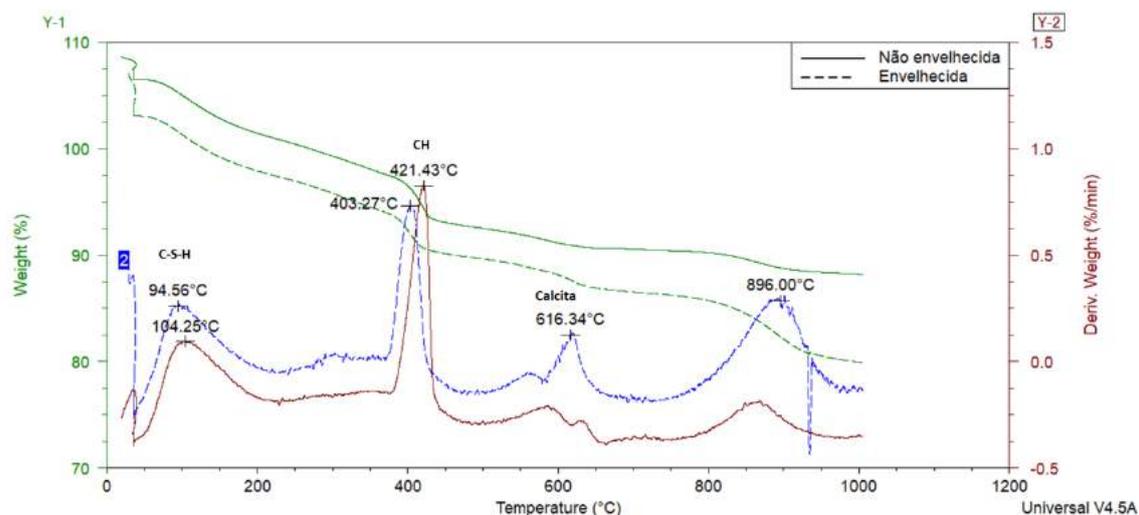


Figura 4.10: Curva de TG e DTG das amostras da pasta 72 antes e após envelhecimento

A curva de TG da pasta convencional apresenta quatro picos principais perdas de massa.

(a) evaporação da água adsorvida das fases hidratadas da pasta, entre 45-110°C; (b) desidroxilação do $Ca(OH)_2$, entre 380 e 450 °C; (c) decomposição da fase de carbonato de cálcio, entre 500 e 700°C e (d) decomposição do álcool isopropílico, entre 700 e 900°C.

Esses resultados estão consonante com SCRIVENER *et al.* (2016) que apresenta as curvas de TG/DTG dos principais componentes de uma pasta de cimento. A curva de DTG da portlandita apresenta perda de massa na temperatura próxima de 460°C correspondente a descarboxilação do $Ca(OH)_2$ e decomposição da calcita entre 600°C e 800°C.

Segundo YE *et al.* (2007) o pico menos intenso na temperatura de 420°C a 600°C pode indicar desidratação final do $C - S - H$.

Para cada amostra, estão apresentadas na tabela 4.24, as perdas de massa em cada fase e o pico de temperatura correspondente.

Tabela 4.24: Perda de massa por Termogravimetria da pasta P72

	Perdas de Massa em %		
	Água combinada 45°C-110°C	CH 380°C-450°C	$CaCO_3$ 500-700°C
Pico (°C)	104,25	421,43	588,50
72B1	18,07	25,97	5,59
Pico (°C)	94,56	403,27	616,34
72B2	22,24	20,39	9,73

O percentual de massa perdida da fase correspondente a decomposição do $CaCO_3$ da amostra envelhecida aumentou, confirmando o resultado da análise de DRX que indicou um acréscimo de calcita. A tendência de redução de portlandita da amostra envelhecida, identificada pelo DRX, também foi observada na análise termogravimétrica.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da pasta fraturada antes do envelhecimento é composta por fibras de $C - S - H$ e placas de portlandita. O aspecto geral observado da amostra é de material heterogêneo e com alguns vazios (figura 4.11 (a)). Há presença preponderante de fibras de C-S-H e de placas de portlandita.

Após o envelhecimento da pasta em solução de salmoura, nenhuma alteração foi observada na morfologia dos produtos de hidratação. No entanto, foi observado o crescimento de produtos hidratados como pode ser observado na figura 4.11 (b). É possível observar o crescimento dos feixes de cristais com formato de fitas e uma maior quantidade de placas de portlandita.

Não foram observados grandes quantidades de cristais de etringita. Este resultado está em concordância com as análises de DRX que não detectou a presença de etringita.

Nas figuras 4.11 (c) e (d), estão apresentadas as imagens aproximadas do $C - S - H$ e das placas de portlandita encontradas na pasta P72B2, respectivamente.

Foi realizada a análise de distribuição de elementos para confirmar natureza das estruturas fibrilares encontradas na morfologia da pasta convencional após o envelhecimento em solução de salmoura. Os elementos encontrados foram cálcio, carbono, sódio, silício e enxofre. Não foi detectada a presença de alumínio (figura 4.12).

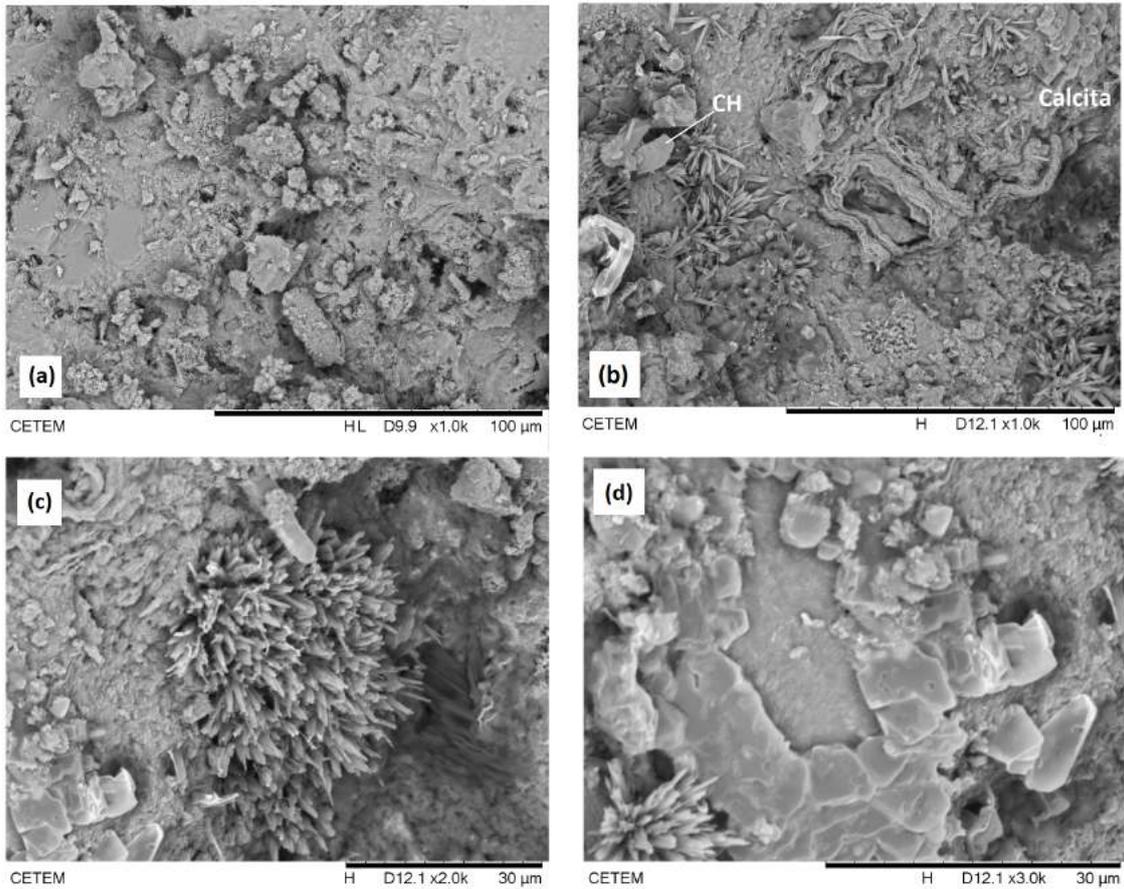


Figura 4.11: (a) Morfologia da pasta P72B1, (b) Morfologia da pasta P72B2, (c) Cristais em formato de fitas da pasta P72B2 e (d) Placas de Portlandita sobre o grão não hidratado da pasta P72B2.

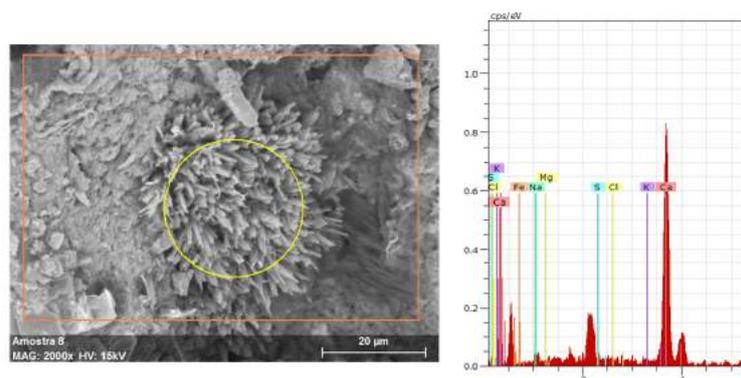


Figura 4.12: Espectro de EDS da região assinalada.

A análise revelou que esse composto possui 45% de cálcio, 41% de oxigênio, 9% de carbono e 2% de sódio. Os outros compostos apresentaram percentual mássico inferior a 1%.

Na literatura a referência entre a relação entre Ca/Si no C-S-H resultante da reação de hidratação da pasta é em torno de 1,7 a 1,8.

4.3.2 Pasta Expansível (P73)

Ensaio Mecânico

A pasta expansível (sem envelhecimento) obteve um desempenho mecânico inferior ao da pasta convencional (sem envelhecimento). Ao se comparar os resultados médios de resistência à compressão uniaxial destas pastas, verificou-se um decréscimo de 19% desta propriedade.

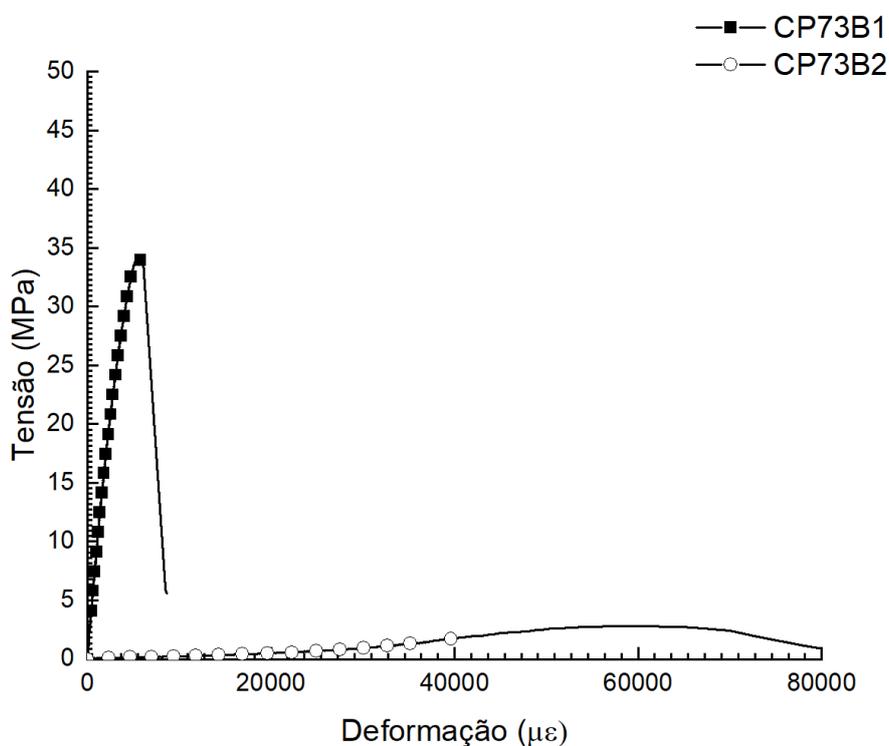


Figura 4.13: Curvas tensão *versus* deformação sob compressão da pasta P73 (antes e após envelhecimento).

A pasta expansível possui óxido de magnésio (MgO) em sua composição que atua como agente expansível. Em seu trabalho, MAZUROK *et al.* (2017), relataram que a presença de MgO na pasta de cimento Portland reduz significativamente as suas resistências mecânicas. MAZUROK *et al.* (2017) estudaram os efeitos do óxido de magnésio e óxido de cálcio (CaO) nas propriedades físico-mecânicas das pastas endurecidas. A considerável redução na resistência mecânica da pasta se deve a formação do hidróxido de magnésio - $Mg(OH)_2$. Durante a reação de hidratação da pasta de cimento, o MgO reage quimicamente com as hidroxilas da solução formando

o $Mg(OH)_2$, também conhecido como brucita. A brucita possui pouca resistência mecânica e contribui para a redução significativa da resistência mecânica da pasta.

Ao analisar os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão da pasta expansível (P73), para estudar o efeito do envelhecimento, antes e após o envelhecimento, foi observada uma redução de 91% na sua resistência mecânica e uma redução de 99% em seu módulo de elasticidade. Portanto, o processo de envelhecimento da pasta reduziu significativamente a resistência mecânica da pasta (tabela 4.25).

Tabela 4.25: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta expansível

Sistema	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação ($\mu\varepsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P73B1	34,5	9,5	5156,7	7,6	9,4	3,63
P73B2	3,1	19,3	50543,8	19,8	0,1	36,3

BONEN e COHEN (2001), atribuem a decomposição do $C-S-H$ para $M-S-H$ como o principal efeito na degradação da pasta de cimento pelo ataque do sulfato de magnésio uma vez que o $M-S-H$ possui baixa resistência mecânica. A brucita se combina com os silicatos hidratados formando o $M-S-H$.

Segundo SRIVASTAVA *et al.* (2018) a dosagem do MgO com agente expansivo em uma pasta de cimento deve ser criteriosa a fim de sincronizar as condições de cura e cinética de hidratação. Se essas condições não forem atendidas podem ocorrer fissuração nas amostras.

Os modos de ruptura das pastas não envelhecidas (P73B1) e envelhecidas (P73B2) após o ensaio de compressão axial estão ilustrados na figura 4.14.

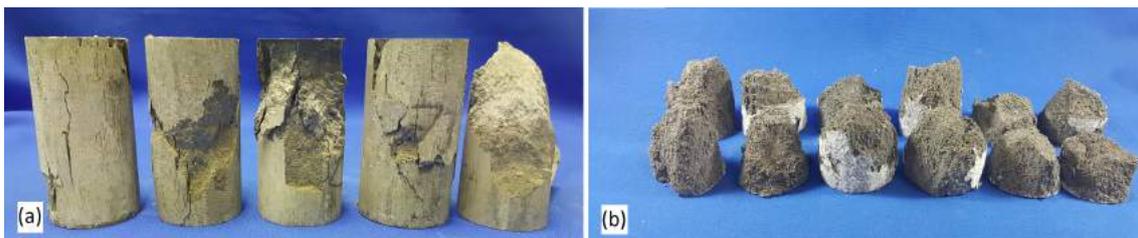


Figura 4.14: (a) Modo de ruptura da pasta expansível após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura da pasta expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

As amostras da pasta expansível sem envelhecimento apresentaram modos de fratura cônico e cisalhado (figura 4.14 (a)). Enquanto a mesma pasta envelhecida apresentou por 60 dias apresentou modo de ruptura predominantemente com formação de cones (figura 4.14 (b))

O aspecto de uma amostra após o envelhecimento e antes do ensaio pode ser verificado na figura 4.15, onde é possível observar deposições de sal em sua superfície.



Figura 4.15: Deposição de sal na superfície dos corpos de prova da pasta expansível envelhecido em solução de salmoura por 60 dias

A figura 4.16 (a) mostra que após o envelhecimento a superfície das amostras se apresentou fissurada em toda a sua extensão. Por fim, a figura 4.16 (b) aponta o aspecto quebradiço da amostra envelhecida após o ensaio.

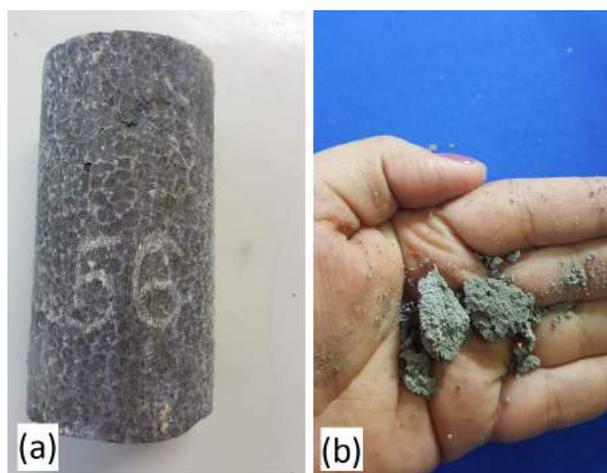


Figura 4.16: Microfissuras na superfície dos corpos de prova da pasta expansível (envelhecido em solução de salmoura por 60 dias) (a) e aspecto esfarelado após o ensaio de compressão uniaxial (b)

Os valores de carga, resistência à tração e seus respectivos coeficientes de variação estão apresentados na tabela 4.26. A análise estatística dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pasta P73 indicou que estes resultados apresentam diferenças significativas.

Foi observada uma redução drástica na resistência à tração da pasta expansível. Após o processo de envelhecimento a resistência da pasta P73B2 reduziu 97,0%. É a mesma tendência de degradação observada para a resistência à compressão.

Tabela 4.26: Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados

Sistema	Força (kN)	Tensão (MPa-psi)	CV (%)
P73B1	7,38	3,76-544,8	14,95
P73B2	0,23	0,12-17,2	71,68

O modo de fratura da pasta expansível após o envelhecimento se encontra na figura 4.17.



Figura 4.17: Modo de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração do sistema P73B2 (após o envelhecimento).

Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras de referência e envelhecida da pasta P73 estão apresentados na figura 4.18.

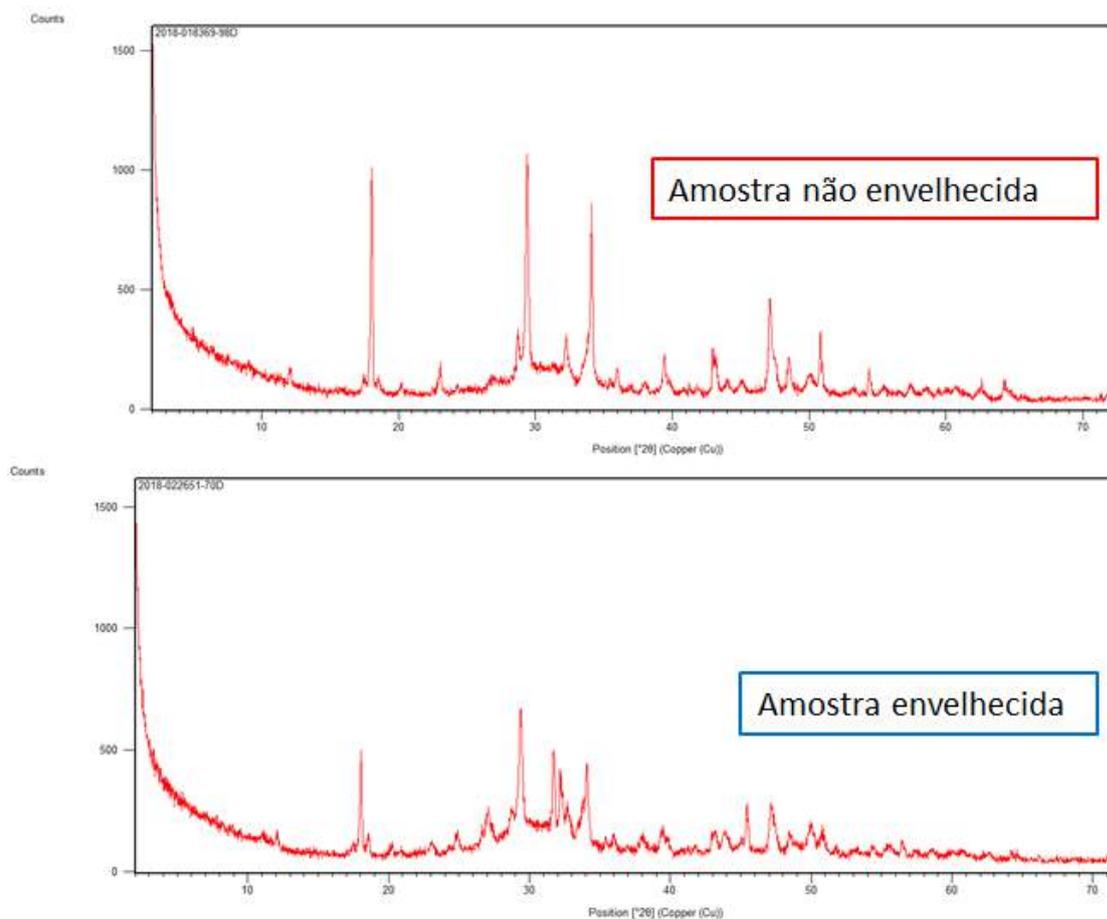


Figura 4.18: Difratoigramas das amostras P73 antes do envelhecimento (P73B1) e das amostras após o envelhecimento (P73B2).

No difratograma da amostra branca, foram identificados os picos de portlandita, calcita, periclásio, brucita e ferrita (C_4AF). Após o envelhecimento, além dos compostos identificados na amostra branca, também foram identificados os picos de $NaCl$. Foi observado um sutil aumento na intensidade do pico de brucita e a ausência do periclásio após o processo de envelhecimento. Esse fato sugere que o periclásio reagiu totalmente com a água formando a brucita.

As intensidades dos picos de portlandita e dos produtos hidratados permaneceram praticamente inalterados.

A formação da etringita, assim como a presença de gipsita e brucita, após o desenvolvimento da resistência da pasta, são responsáveis pela expansão da matriz de cimento. A ausência da etringita e gipsita sugerem que a expansão da pasta foi comandada pela formação da brucita.

Através na análise quantitativa pelo método de *Rietveld* verificou-se que ocorreu um acréscimo de 50% na quantidade de brucita e que praticamente todo o Óxido de Magnésio foi consumido. Foi observada uma redução de 44% na quantidade de

portlandita na amostra envelhecida. A quantidade de material amorfo praticamente não se alterou.

Tabela 4.27: Quantificação cristalino-amorfo da pasta expansível antes e após o envelhecimento (T%).

fase	P73B1	P73B2
Amorfo	67,1	65,5
C_3S	0,1	2,4
C_2S	0,5	1,3
C_3A	0,9	0,0
C_4AF	6,4	7,5
Calcita	5,2	3,4
MgO	1,3	0,2
Portlandita (CH)	10,8	6,6
Sílica (Quartzo)	0,2	0,6
Katoite	5,5	5,7
Brucita	1,6	2,4
NaCl	0,5	4,4
Gesso	0,0	0,0

Termogravimetria

Na figura 4.19 estão ilustradas as curvas de TG/DTG sobrepostas das amostras brancas e envelhecidas da pasta expansível.

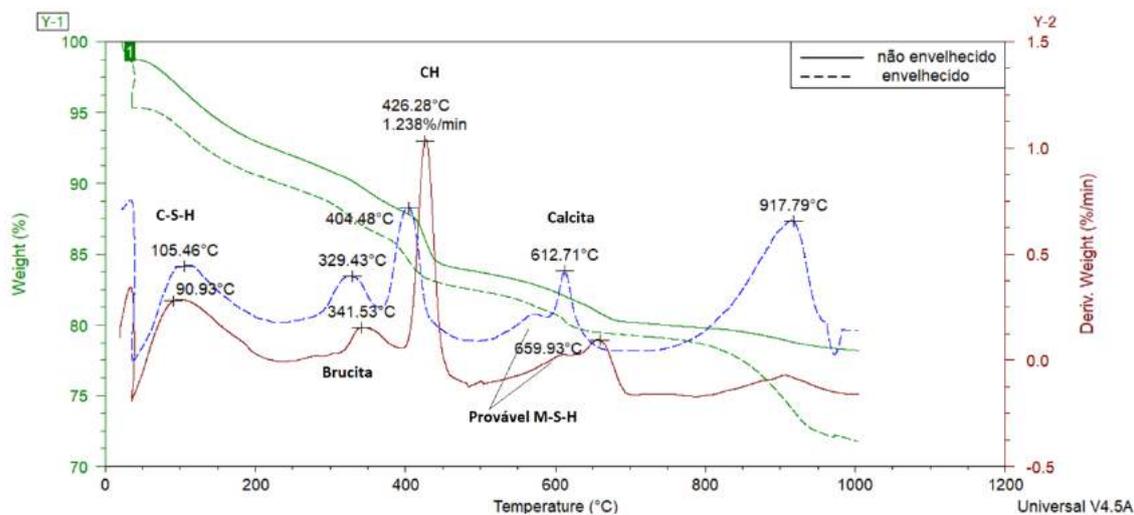


Figura 4.19: Curva de TG e DTG das amostras da pasta 73 antes e após envelhecimento

São visíveis cinco picos, principais, nas curvas de DTG. O pico a 90,93°C e 105,46°C correspondem a desidratação da água adsorvida, a 426,28°C e 404,48°C ocorre a liberação da hidroxila da portlandita, em 329,43°C e 341,53°C ocorre a desidroxilação da brucita, entre 600°C e 700°C ocorre a total decomposição da calcita e por fim, o pico de perda de massa em torno de 900°C se deve a decomposição do sal e do álcool isopropílico.

De acordo com SCRIVENER *et al.* (2016), por volta de 420°C ocorre a desidroxilação da brucita e entre 600°C e 800°C o CO_2 despreendido que pode ser do carbonato de magnésio.

É possível que hidróxido de magnésio tenha reagido com o ácido carbônico, dissolvido na solução, e produzido o carbonato de magnésio contudo, nesta pesquisa, não foi encontrada nenhuma evidência para confirmar essa hipótese.

Ainda segundo SCRIVENER *et al.* (2016), os silicatos de magnésio hidratados ($M - S - H$) são sólidos semelhantes a um gel e a perda de água adsorvida ocorre até 270°C, similarmente como $C - S - H$. Em contraste com o $C - S - H$, uma segunda perda de massa ocorre entre 270°C e 700°C e que está relacionada com a desidroxilação no M-S-H.

Estabelecendo um comparativo entre os termogramas, verificou-se que ocorreu uma redução na quantidade de portlandita. Além disso, foi observado que a amostra envelhecida em salmoura apresentou uma temperatura de pico de desidroxilação do CH mais baixa do que a pasta não envelhecida. Na temperatura de aproximadamente de 917,79°C corresponde a perda de massa do sal e do álcool isopropílico da amostra envelhecida.

Os valores de perda de massa em cada fase das amostras, antes e após o envelhecimento, apresentadas na tabela 4.28, auxiliam na interpretação dos resultados obtidos.

A pasta expansível possui MgO em sua formulação portanto, é esperada a formação da fase brucita em ambas amostras. A massa de hidróxido de cálcio nas amostras da pasta P73 são inferiores as da pasta convencional em contrapartida, a massa de brucita é expressiva.

Tabela 4.28: Perda de massa por Termogravimetria da pasta P73

	Perdas de Massa em %		
	Água Combinada 45°C-250°C	CH 380-450°C	$Ca(CO)_3$ 500°C-700°C
Pico (°C)	90,93	426,28	659,93
73B1	19,87	22,51	10,45
Pico (°C)	104,46	404,48	612,71
73B2	18,83	17,72	9,84

Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia da pasta expansível antes o envelhecimento apresentou morfologia heterogênea com presença de agulhas de etringita, cristais de portlandita e fibras de C-S-H (4.20 (a)).

A pasta expansível contém MgO em sua composição e através da análise da microscopia e com auxílio da ferramenta de EDS foram identificados compostos com magnésio na amostra atacada. Pela difração de raios-X foi identificado a formação de brucita na pasta portanto, o composto assinalado na figura 4.20 (b) é possivelmente, a brucita formada pela reação de descalcificação da portlandita pela íon sulfato. Os produtos de hidratação formados estão presentes de forma mais compacta que na pasta referência (figura 4.20 (d)). A presença de C-S-H e portlandita também são abundantes.

Também foram identificados agulhas de etringita e monossulfoaluminato de cálcio nas amostras envelhecidas da pasta P72B2. O monossulfoaluminato de cálcio é constituído por placas hexagonais organizadas em formato de rosas (4.20 (e)).

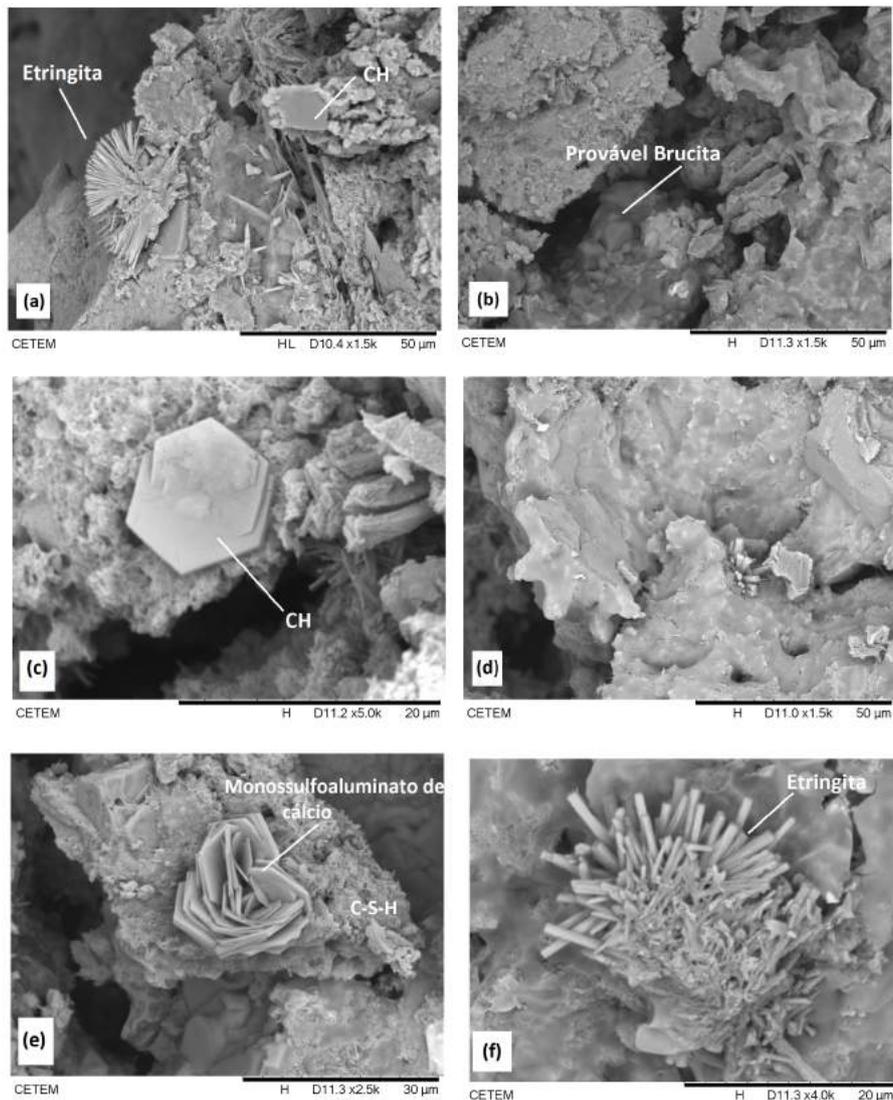


Figura 4.20: (a) Morfologia da pasta P73B1 com placas de etringita, fibras de C-S-H e agulhas de etringita, (b) Morfologia da pasta P73B2 com formação de brucita, (c) Placas de Portlandita contornada por fibras de C-S-H da pasta P73B2 e (d) Aspecto mais denso na morfologia da pasta envelhecida, (e) Monossulfoaluminato de cálcio em formato de rosa da pasta P73B2 (f) Imagem da etringita aproximada.

É possível que tenha ocorrido a formação do $M - S - H$ mas não foi possível identificá-lo pela termogravimetria e pelo análise por EDX. Nos difratogramas, várias fases se sobrepõem dificultando a identificação do $M - S - H$ e a sua baixa cristalinidade também reduz a possibilidade de detecção pelo EDX (ALEIXO, 2011).

4.3.3 Pasta Flexível e Expansível (P82)

Ensaio Mecânicos

Em relação as propriedades mecânicas sob compressão da pasta flexível e expansível (P82), foram analisados os resultados de resistência à compressão dos corpos de prova antes do envelhecimento (brancos) em relação aos valores alcançados pela pasta convencional. A resistência à compressão da pasta P82 apresentou uma redução de aproximadamente 59% em relação à pasta P72 não envelhecida.

Os resultado obtidos nos ensaios de compressão uniaxial antes e após o envelhecimento se encontram na tabela 4.29. O envelhecimento da pasta flexível e expansível em solução de salmoura foi benéfica para a pasta. As curvas típicas de tensão *versus* deformação da pasta antes e após o envelhecimento estão presentes na figura 4.21. Ocorreu um acréscimo significativo de aproximadamente %58,5 na resistência à compressão e o módulo de elasticidade praticamente dobrou de valor.

Tabela 4.29: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta flexível

Sistema	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação ($\mu\varepsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P82B1	17,5	4,6	4378,5	10,8	6,1	5,87
P82B2	27,73	5,54	4141,59	15,4	12,09	7,94

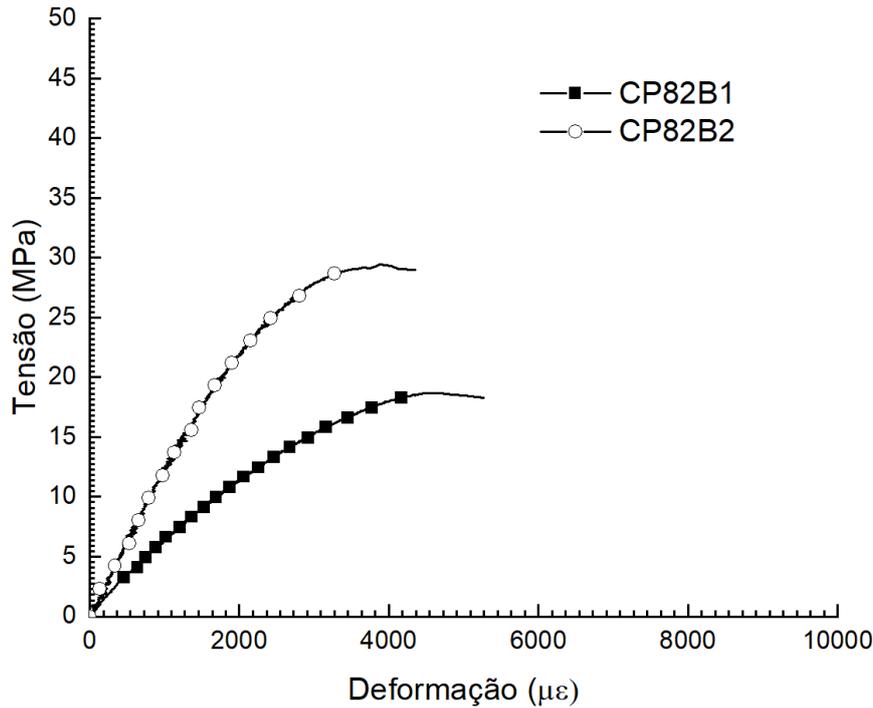


Figura 4.21: (a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta flexível, (b) Resistência à compressão da pasta flexível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

Segundo VRÅLSTAD *et al.* (2016), o acréscimo da resistência mecânica pode ser atribuído a presença de sílica na composição da pasta. O hidróxido de cálcio está combinado com a sílica na matriz de cimento e, portanto, está menos disponível para o processo de descalcificação (BRANNNDL *et al.*, 2011). Esse aumento também pode ser justificado pela reação de hidratação tardia.

O *blend* utilizado no projeto da pasta P82 é uma tecnologia baseada na distribuição de partículas de diferentes granulometrias. Foram utilizadas três partículas com diferentes granulometrias que sofrem o empacotamento e conseqüentemente, há a redução dos espaços vazios.

O *blend* é composto por cimento Portland Classe G, sílica e óxido de cálcio magnésio, elastômeros e outras adições minerais. A presença de elastômeros na pasta contribui com o acréscimo de sua flexibilidade e redução do módulo de elasticidade. Como a composição do *blens* é sigilo industrial não é possível analisar todas as reações químicas que podem ter ocorrido na pasta durante o envelhecimento. Portanto, pode ter ocorrido alguma interação química entre esses componentes e a salmoura cujo produto de reação pode ter sido responsável por pelo aumento da resistência mecânica e do módulo de elasticidade. Adicionalmente, a pasta também possui em sua formulação o aditivo de expansão MgO .

Outra possível explicação para os resultados obtidos, após o envelhecimento das amostras, se deve a possível descaracterização da configuração inicial de distribuição tri-modal e compactação das partículas.

Também deve ser considerado o efeito *filler* no qual é adicionado um material, à mistura cimentícia, que inicialmente inerte, mas que proporciona pontos locais de nucleação para as fases de hidrato e aumenta a longo prazo o grau de hidratação (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Os modos de ruptura das pastas P82B1 e P82B2 ensaiadas antes e após o processo de envelhecimento estão ilustrados na figura 4.22. Na idade de 14 dia de cura (figura 4.22 (a)) e após o período de envelhecimento (figura 4.22 (b)), os corpos de prova apresentaram modos de fratura cônico e colunar.

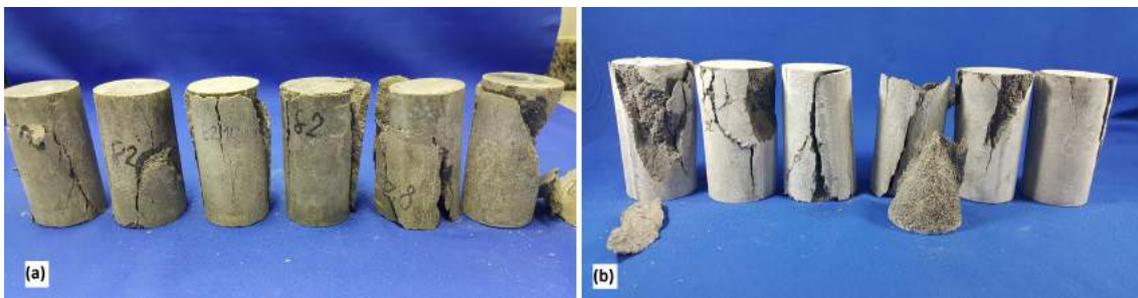


Figura 4.22: Curvas tensão *versus* deformação sob compressão da pasta P82 (antes e após envelhecimento).

Após o período de envelhecimento, os corpos de prova foram retirados do banho térmico e apresentaram algumas fissuras e deposição de material branco em sua superfície (figura 4.23 (a)). A quantidade observada de fissuras e de deposição de sal foram menores do que das pastas P73B2. O aspecto físico da pasta após o ensaio de compressão do corpo de prova envelhecido (figura 4.23 (b)) também é menos quebradiço e esfarelado.

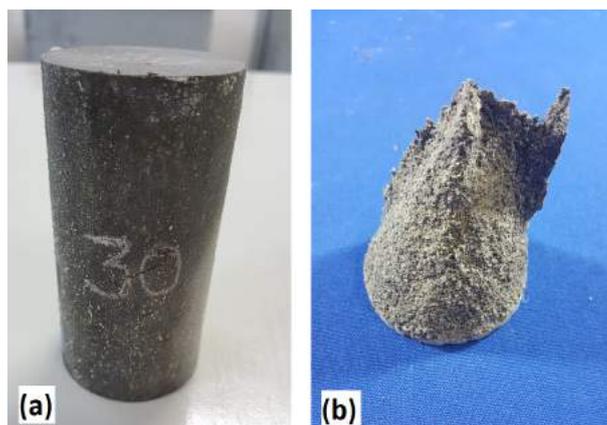


Figura 4.23: Microfissuras na superfície dos corpos de prova da pasta expansível (envelhecido em solução de salmoura por 60 dias) (a) e aspecto esfarelado após o ensaio de compressão uniaxial (b)

Os valores de carga, resistência à tração e seus respectivos coeficientes de variação estão apresentados na tabela 4.30. A análise estatística dos resultados de resistência à tração por compressão diametral da pastas P82 indicou que estes resultados apresentam diferenças significativas.

Tabela 4.30: Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados

Sistema	Força (kN)	Tensão (MPa-psi)	CV (%)
P82B1	3,02	1,54-222,7	9,83
P82B2	8,05	4,10-594,9	28,58

Os modos de falha das amostras após o ensaio de resistência à tração das amostras antes e após o envelhecimento foram similares. Na figura 4.24 é possível observar o modo de falha da ruptura a tração.



Figura 4.24: Modo de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração do sistema P82B1 (antes do envelhecimento).

Difração de Raios-X

Os difratogramas da pasta expansível e flexível não envelhecidas (P82B1) e envelhecidas (P82B2) estão apresentados na figura 4.25. A análise das amostras das pastas identificaram que a principal fase cristalina encontrada foi o quartzo (SiO_2). Também foram identificadas em ambas as amostras, pequenas quantidades de produtos não hidratados (silicato de cálcio e ferrita) e calcita.

Os espectros das amostras também exibem picos de periclásio e brucita. Foi observada a ausência de portlandita da amostra envelhecida e uma pequena redução do pico de quartzo. Esse fato sugere que a sílica cristalina apresentou algum efeito pozolânico ou que ocorreu alguma reação química não identificada uma vez que, o *blend* utilizado possui componentes sigilosos. Segundo NELSON e GUILLOT, 2006, a sílica reage com a portlandita, produzindo o $C - S - H$. A análise por DRX reforça os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos da pasta P82, que mostraram um aumento de resistência à compressão e tração após o envelhecimento da amostra. A influência do efeito pozolânico na amostra foi benéfica para o desenvolvimento da resistência da pasta e mais expressivo que o efeito danoso do MgO .

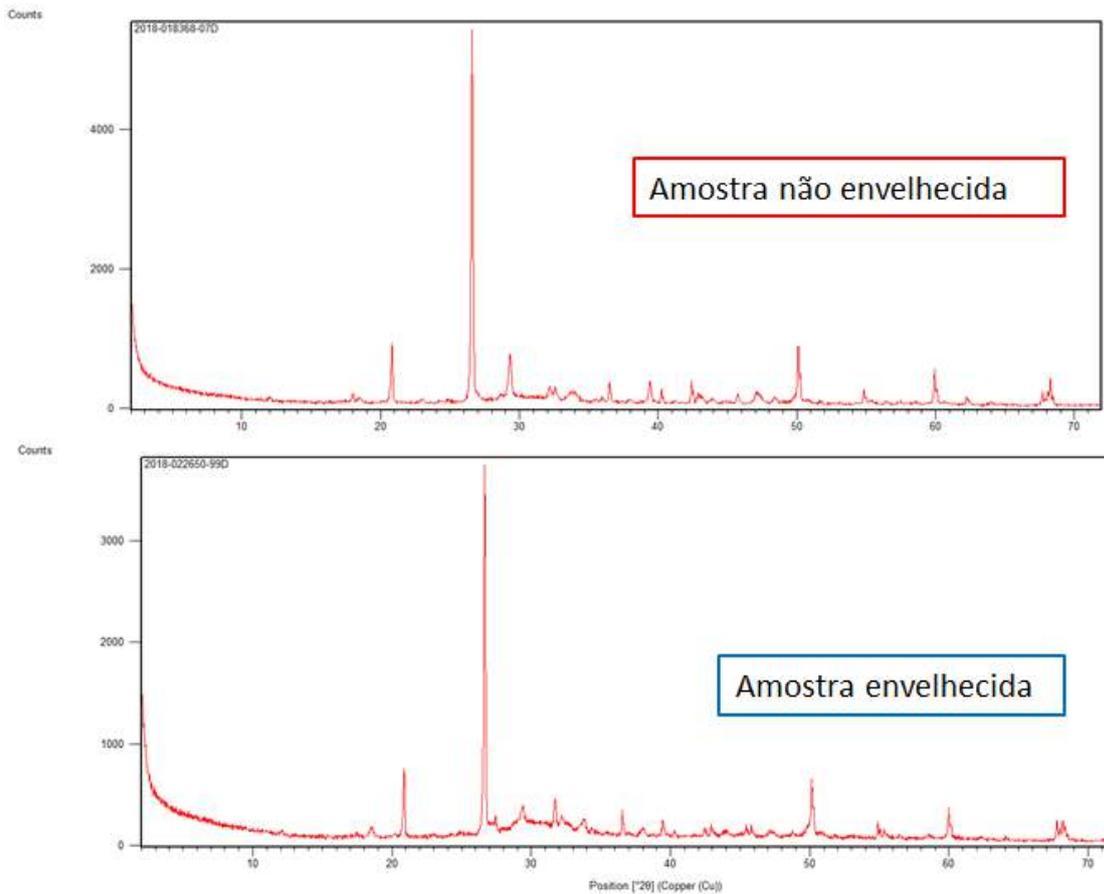


Figura 4.25: Difratoogramas das amostras P82 antes do envelhecimento curadas por 14 dias em banho térmico e das amostras após o envelhecimento por 60 dias em solução de salmoura a 66°C

Por meio da análise quantitativa pelo método de *Rietveld* foi observado que a portlandita foi praticamente toda consumida durante o período de envelhecimento e ocorreu uma redução na quantidade de sílica. As quantidades de *MgO* e brucita praticamente não se alteraram. Assim como verificado nas outras amostras, a quantidade de *NaCl* da amostra envelhecida apresentou um acréscimo. A quantidade de material amorfo aumentou cerca de 26% em relação a amostra não envelhecida.

Tabela 4.31: Quantificação cristalino-amorfo da pasta flexível e expansível antes e após o envelhecimento (T%).

fase	P82B1	P82B2
Amorfo	49,7	62,4
C_3S	2,4	1,0
C_2S	1,4	0,3
C_3A	0,8	1,1
C_4AF	4,4	3,6
Calcita	2,7	1,1
MgO	1,3	1,0
Portlandita (CH)	20,0	0,2
Sílica (Quartzo)	30,5	22,7
Katoite	2,4	2,7
Brucita	1,9	2,1
NaCl	0,5	1,8
Gesso	0,0	0,0

Termogravimetria

A pasta expansível e flexível possui composição similar a da pasta expansível. O diferencial está na adição de sílica cristalina e do óxido de cálcio magnésio na composição do *blend* da pasta.

O termograma da pasta P82B1 apresenta três picos principais típicos de uma pasta de cimento. De maneira geral, a água quimicamente combinada para a formação de C-S-H e aluminatos hidratados volatiliza até a temperatura (aproximada) de 250 °C, seguido da volatilização da água de composição da portlandita (250°C a 500°C) e do dióxido de carbono do carbonato de cálcio (550 °C a 1.000 °C).

O comparativo entre os termogramas das amostras está ilustrado na figura 4.26.

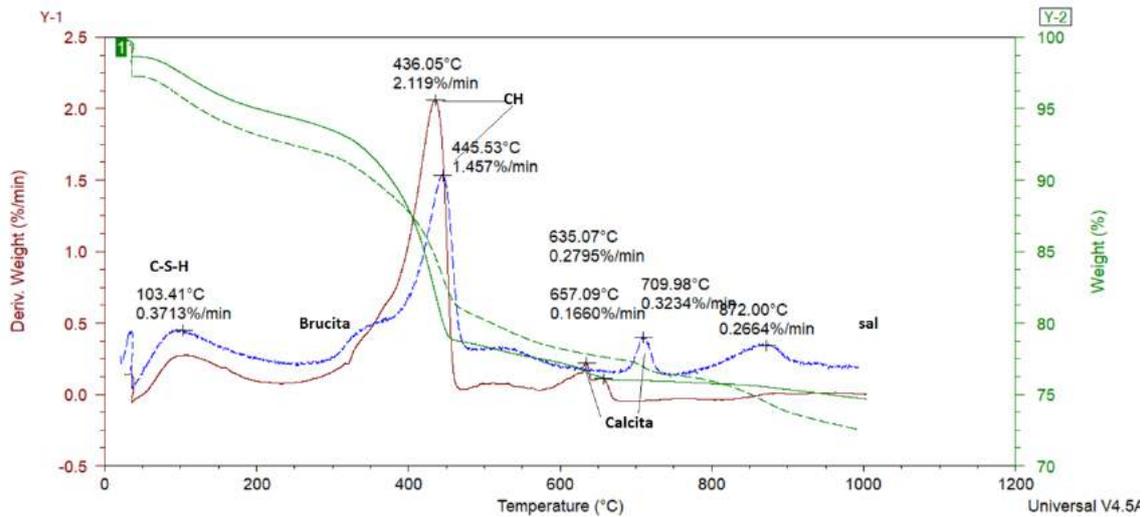


Figura 4.26: Curva de TG e DTG das amostras da pasta 82 antes e após envelhecimento

Tabela 4.32: Perda de massa por Termogravimetria da pasta P82

	Perdas de Massa em %		
	Água Combinada 45°C-250°C	CH 380-450°C	Ca(CO) ₃ 500°C-800°C
Pico (°C)	100,62	423,05	635,07
82B1	26,28	57,49	7,28
Pico (°C)	103,41	445,53	709,98
82B2	21,89	35,31	9,69

Verifica-se que a pasta envelhecida possui menor teor de hidróxido de cálcio. Não foi observado o pico da brucita entretanto, nos termogramas das amostras, antes e após o envelhecimento, era visível um "calombo" na temperatura anterior a desidroxilação da portlandita. Na pasta envelhecida esse "calombo" ficou mais perceptível e pode-se supor o mesmo representa a

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras "brancas" fraturadas se encontram na figura 4.27. Na imagem (a) é possível observar a morfologia um pouco mais homogênea e menos porosa comparada as imagens das pastas P72B1 e P73B1. Na aproximação da imagem (b), é possível identificar fibras de C-S-H na matriz cimentícia. Também foi identificado um material denso com coloração cinza escuro por toda a amostra (imagens(c) e (d)). O material da imagem (c) contém aproximadamente 46% de magnésio, 7% de cálcio e 48% de oxigênio

enquanto, o composto da imagem (d) apresenta 39% de oxigênio, 30% de magnésio, 21% de cálcio e 10% de silício conforme análise por EDS apresentada em (e) e (f), respectivamente.

O *blend* da pasta P82 é composto por três substâncias com granulometrias diferentes. Um dos compostos é o óxido de cálcio magnésio. É provável que o composto assinalado nas imagens (c) e (d) sejam os óxidos provenientes do *blend* ou do agente de expansão *MgO*. Tal fato, pode ser corroborado pelos resultados da análise de DRX onde foram identificados cristais de periclásio (*MgO*).

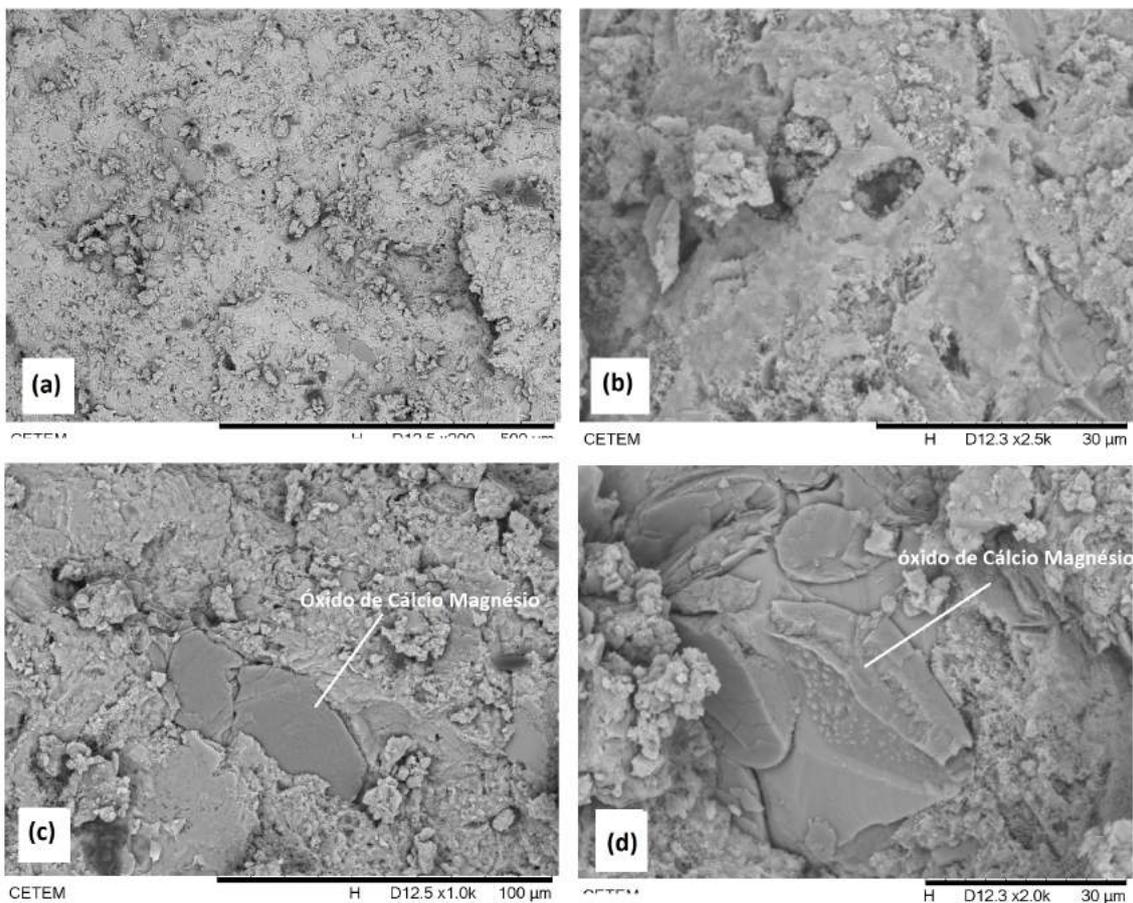


Figura 4.27: (a) e (b) Morfologia da pasta P82B1; (c) e (d) Possível óxido de cálcio magnésio; (c) e (d).

Para a amostra envelhecida, a morfologia se manteve densa porém apresentou uma quantidade maior de poros (4.28 (a)). Ocorreu formação de *C-S-H* no interior dos poros conforme apresentado na figura 4.28 (b). Essa amostra também apresentou elementos com aparência semelhante ao da pasta P82B1 entretanto, pela análise de EDS foram identificados apenas os picos de carbono, cálcio e oxigênio sendo que, o pico de carbono corresponde a 80% da massa do elemento. Esse resultado sugere

que a pasta expansível e flexível contém em sua formulação alguma adição orgânica. A análise de microscopia e EDS não localizaram alumínio e magnésio na amostra.

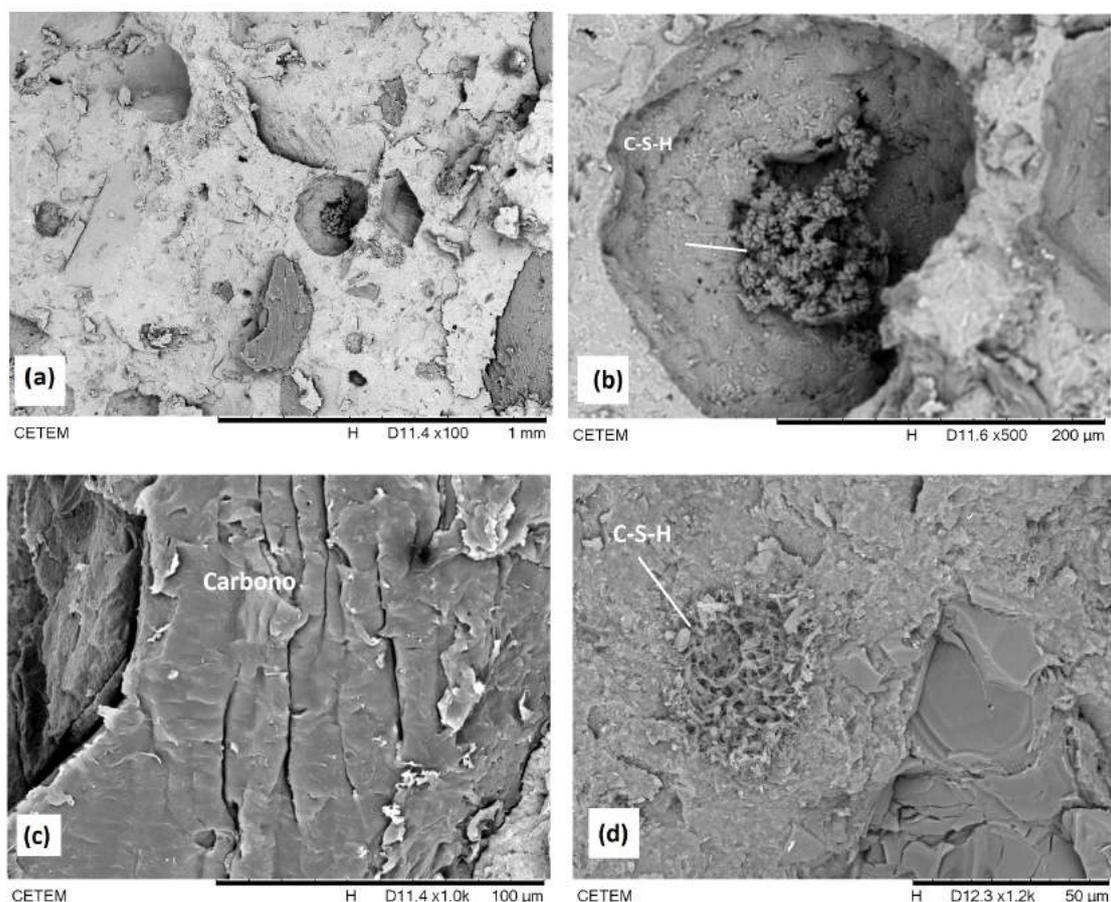


Figura 4.28: (a) Morfologia da pasta P82B2; (b) C-S-H no interior do poro; (c) aproximação da imagem dos elementos cinza escuro presentes na matriz de cimento e sua respectiva análise de EDS em (e); (d) Presença de C-S-H na amostra envelhecida com sua análise de EDS em (d).

4.3.4 Pasta de Cimento com Resina(P75)

Ensaio Mecânicos

Na tabela 4.33 estão apresentados os resultados de resistência à compressão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade da pasta de cimento com resina (P75) antes e após o período de envelhecimento. As análises estatísticas das propriedades mecânicas da pasta de cimento com resina (P75) apontaram que as resistências à compressão e os módulos de elasticidade não apresentaram diferenças significativas entre si. A pasta P75 possui apenas 20% de resina em sua composição e, portanto, as reações químicas de hidratação e os ataques químicos por sulfatos

ocorrem apenas na matriz cimentícia. Desta forma, os mecanismos de ganho de resistência e/ou degradação por ataque de sulfatos são similares ao da pasta convencional. O módulo de elasticidade da pasta de cimento com resina é cerca 27% de inferior ao da pasta convencional.

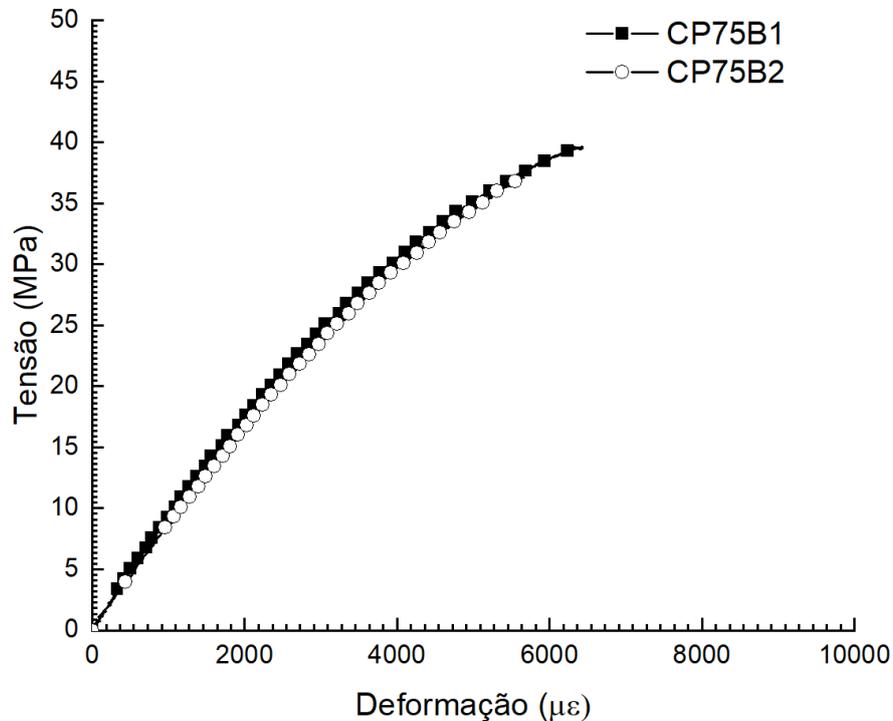


Figura 4.29: (a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta de resina com cimento, (b) Resistência à compressão da pasta de resina com cimento envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

Tabela 4.33: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta de cimento resina

Sistema	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação ($\mu\epsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P75B1	38,71	2,79	6538,85	8,75	8,41	3,20
P75B2	38,82	5,73	5761,18	12,42	8,64	3,20

Os modos de ruptura das pastas P75B1 e P75B2 ensaiadas antes e após o processo de envelhecimento estão ilustrados na figura 4.30. Na idade de 14 dia de cura os corpos de prova ensaiados apresentaram modos de fratura colunar e cisalhado (figura 4.30 (a)). Enquanto que os corpos de prova ensaiados após o período de envelhecimento apresentaram modos de fratura cisalhado (figura 4.30 (b)).

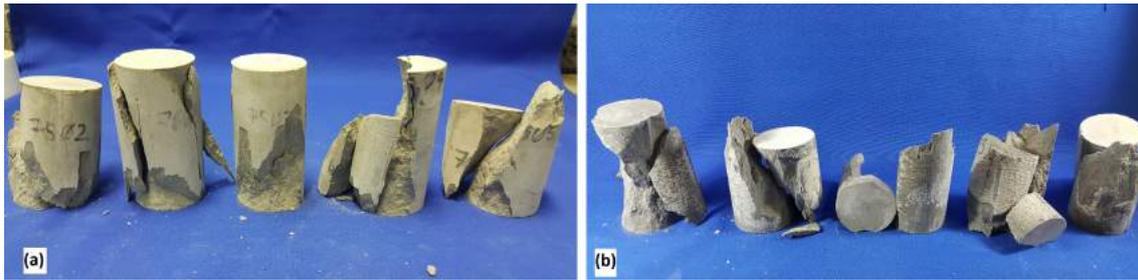


Figura 4.30: Curvas tensão *versus* deformação sob compressão da pasta P75 (antes e após envelhecimento).

Os valores de carga, resistência à tração e seus respectivos coeficientes de variação estão apresentados na tabela 4.34. A análise estatística dos resultados de resistência à tração por compressão diametral da pastas P75 indicou que os resultados obtidos após o envelhecimento não apresentaram diferenças significativas em relação aos resultados das amostras sem envelhecimento.

Tabela 4.34: Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados

Sistema	Força (kN)	Tensão (MPa-psi)	CV (%)
P75B1	5,81	2,96-429,4	9,98
P75B2	5,85	2,98-431,8	0,52

As amostras antes e após o envelhecimento apresentaram os mesmos modos de fratura. Os modos de fratura das amostras da pasta P75B1 após o ensaio de tração por compressão diametral estão apresentados na (figura 4.31).

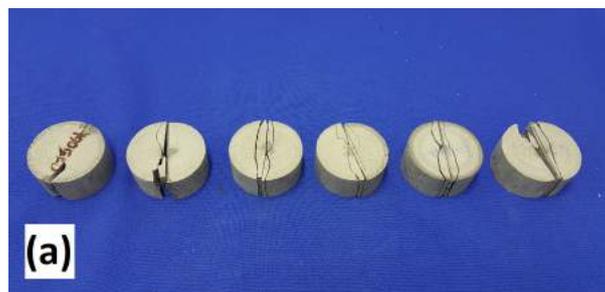


Figura 4.31: Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração da pasta P75B1 (sem envelhecimento).

Difração de Raios-X

Os difratogramas das análises de DRX das amostras da pasta P75 estão apresentados na figura 4.32. Assim como observado em todas as amostras envelhecidas

em salmoura, foi identificado um pico de $NaCl$ na amostra envelhecida do sistema tamponante P75.

Nos espectros foram observados o consumo de belita e de sílica durante o processo de envelhecimento. Portanto, era esperado identificar uma quantidade maior de portlandita entretanto, é possível observar que ocorreu uma redução significativa do pico de portlandita e um aumento na intensidade do pico de calcita.

O estudo de BALDISSERA *et al.* (2017), foi realizado para identificar o efeito do endurecedor da resina na degradação química provocada pelo CO_2 em pasta de cimento Portland com resina. Segundo os autores, parte da resina incorporada à pasta de cimento é lixiviada da matriz cimentícia na fase aquosa criando caminhos preferenciais para o CO_2 e, conseqüentemente, favorecendo a difusão do gás na pasta de cimento, tornando estes compósitos mais suscetíveis à carbonatação. O ácido carbônico presente na solução reage rapidamente com o hidróxido de cálcio resultando na formação de carbonato de cálcio. O endurecedor, que geralmente são aminas ou ácidos orgânicos, é responsável por iniciar o processo de cura e realizar uma ligação com a matriz cimentícia por meio de redes reticuladas. Essa ligação entre a resina e matriz cimentícia evita a lixiviação da resina da pasta pela solução aquosa. A pasta P75 possui endurecedor em sua formulação e, entretanto, os resultados obtidos pelo DRX sugerem que ocorreu uma lixiviação da resina pela fase aquosa que resultou na carbonatação da amostra que consumiu toda a portlandita livre.

Os principais picos identificados na amostra não envelhecida foram: portlandita, calcita, sílica, belita e ferrita. E após o envelhecimento foram as seguintes: portlandita, $NaCl$, calcita e ferrita.

A sílica e belita foram consumidas durante o processo de hidratação.

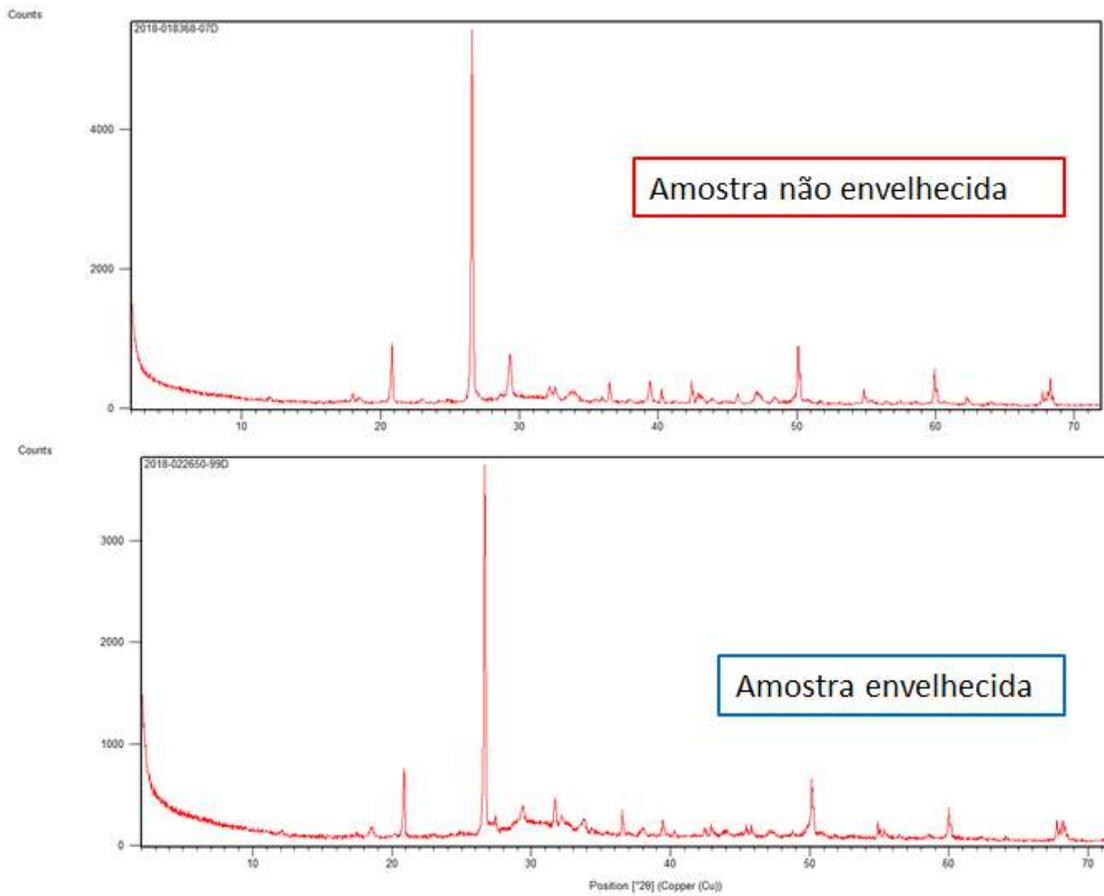


Figura 4.32: Difratomogramas das amostras P75 antes do envelhecimento curadas por 14 dias em banho térmico e das amostras após o envelhecimento por 60 dias em solução de salmoura a 66°C.

Mediante a análise quantitativa pelo método de *Rietveld* foi confirmado que ocorreu um consumo considerável de portlandita e um acréscimo de 264% na quantidade de calcita.

Tabela 4.35: Quantificação cristalino-amorfo da pasta de cimento com resina epóxi antes e após o envelhecimento (T%).

fase	P75B1	P75B2
Amorfo	61,3	69,8
C_3S	4,4	0,0
C_2S	3,0	3,1
C_3A	0,7	0,1
C_4AF	8,9	4,9
Calcita	2,3	8,4
Portlandita (CH)	12,8	7,6
Sílica (Quartzo)	0,8	0,5
Katoite	5,1	4,4
NaCl	0,6	1,3
Gesso	0,0	0,0

Termogravimetria

Os termogramas das amostras sem envelhecimento e envelhecidas estão apresentados sobrepostos na figura 4.33.

Para a amostra branca, são evidentes quatro picos principais de perda de massa. Semelhante aos outros sistemas cimentícios analisados, a perda de massa de água combinada das fases hidratadas ocorre entre 45°C e 250°C e a decomposição do hidróxido de cálcio ocorre entre 250°C e 400°C. Na temperatura de aproximadamente 410°C verificou-se um pico intenso de perda de massa que foi atribuída a decomposição da resina epóxi.

Em contrapartida, na amostra envelhecida não foi possível diferenciar os picos perda de massa relativos a decomposição da portlandita e da resina epóxi.

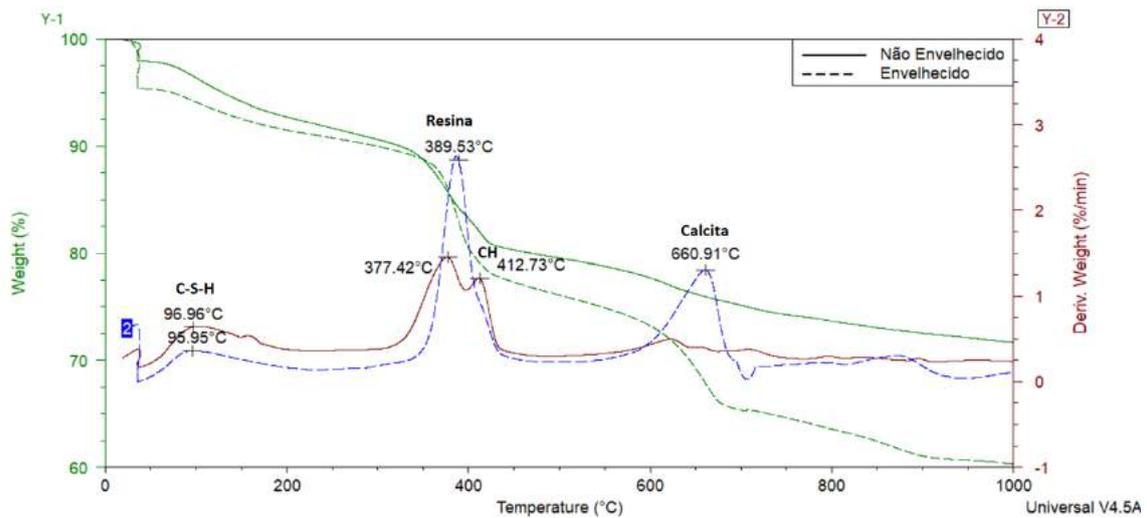


Figura 4.33: Curva de TG e DTG das amostras da pasta 75 antes e após envelhecimento

Ao realizar a análise comparativa dos percentuais de perda de massa das amostras, verificou-se que ocorreu um aumento de perda de massa da fase hidratada, da portlandita e do carbonato de cálcio nas amostras envelhecidas.

Segundo TAVARES *et al.* (2010), adição do polímero pode retardar a hidratação do cimento Portland devido ao efeito de encapsulamento que dificulta o contato da água com do grão de cimento e conseqüentemente, reduz a quantidade de portlandita formada. Pela a análise de DRX, verificou uma redução do pico de portlandita e um aumento expressivo no pico de calcita. Este fato, sugere que ocorreu carbonatação da amostra.

A redução de portlandita e o aumento de carbonato de cálcio na amostra envelhecida corroboram com os resultados obtidos pela análise de DRX.

As pastas poliméricas apresentaram maiores perdas de massa do que a pasta padrão, devido à presença de componentes orgânicos. As perdas de massa entre 250 e 400°C nas pastas poliméricas sugerem a decomposição de componentes orgânicos da resina epóxi.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na amostra antes do envelhecimento pode-se observar algumas fissuras na matriz de cimento (4.34 (a)). A imagem aproximada da figura (4.34 (c)) representa a aparência da resina, similar a uma esfera "achatada". Pelo resultada da análise do EDS foi possível confirmar que essa esfera "achatada" é a resina epóxi adicionada à mistura da pasta (4.34 (e)). Ao realizar a aproximação da imagem em 2000x, os produtos hidratados $C - S - H$ e etringita se tornam são visíveis (4.34 (d)).

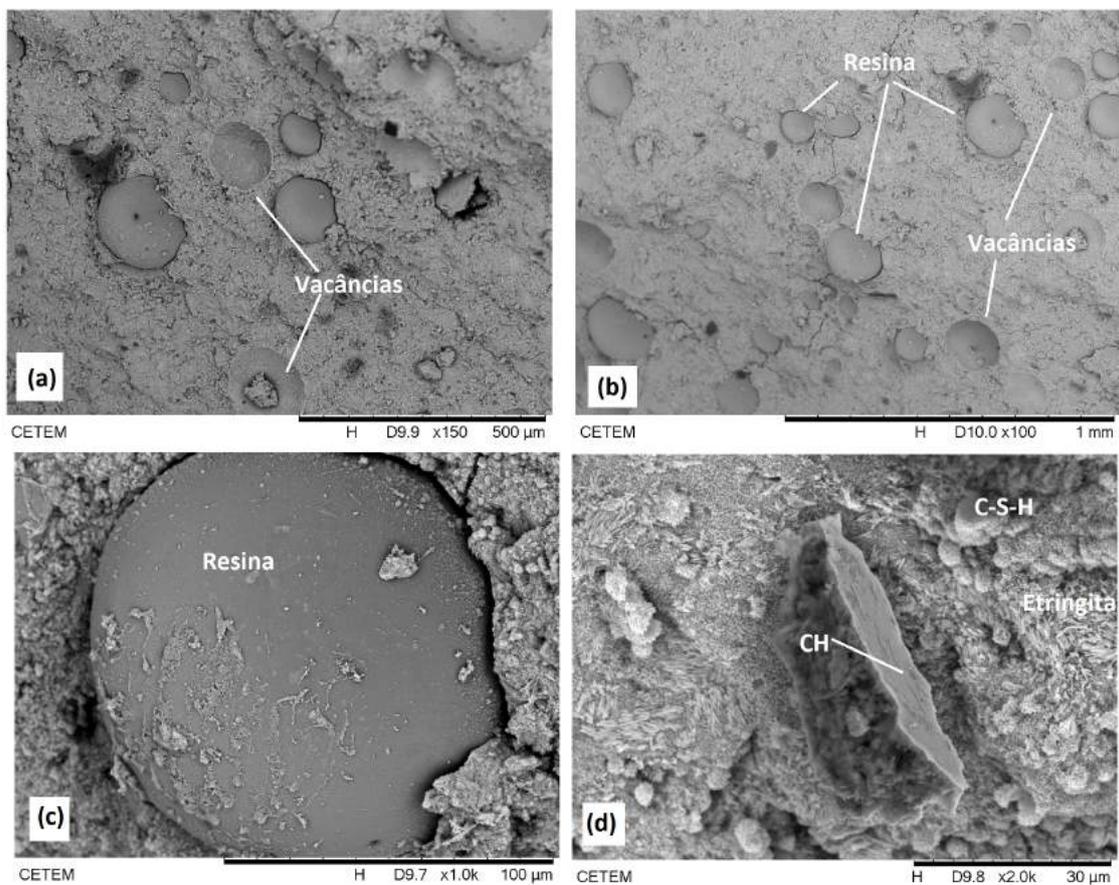


Figura 4.34: (a) Morfologia da pasta P75B1; (b) Morfologia da pasta P75B1; (c) Grão de Resina esférica inserida na matriz pasta P75B1; (d) Portlandita no interior de um poro rodeada por "floresta" de fibras de $C - S - H$ e etringita.

A morfologia das amostras após o processo de envelhecimento de maneira geral, não apresentaram alterações em seu aspecto. A matriz cimentícia é coesa, com poucos vazios, e algumas elementos circulares distribuídos pelo material hidratado. O aspecto da amostra é mais "esfarelado" do que da amostra não envelhecida (4.35 (a)). Na figura 4.35 (d) foi aproximada a imagem de um elemento esférico com coloração cinza claro. Por meio da análise do EDS foi possível confirmar que o elemento observado nas imagens é um cristal de sílica (SiO_2).

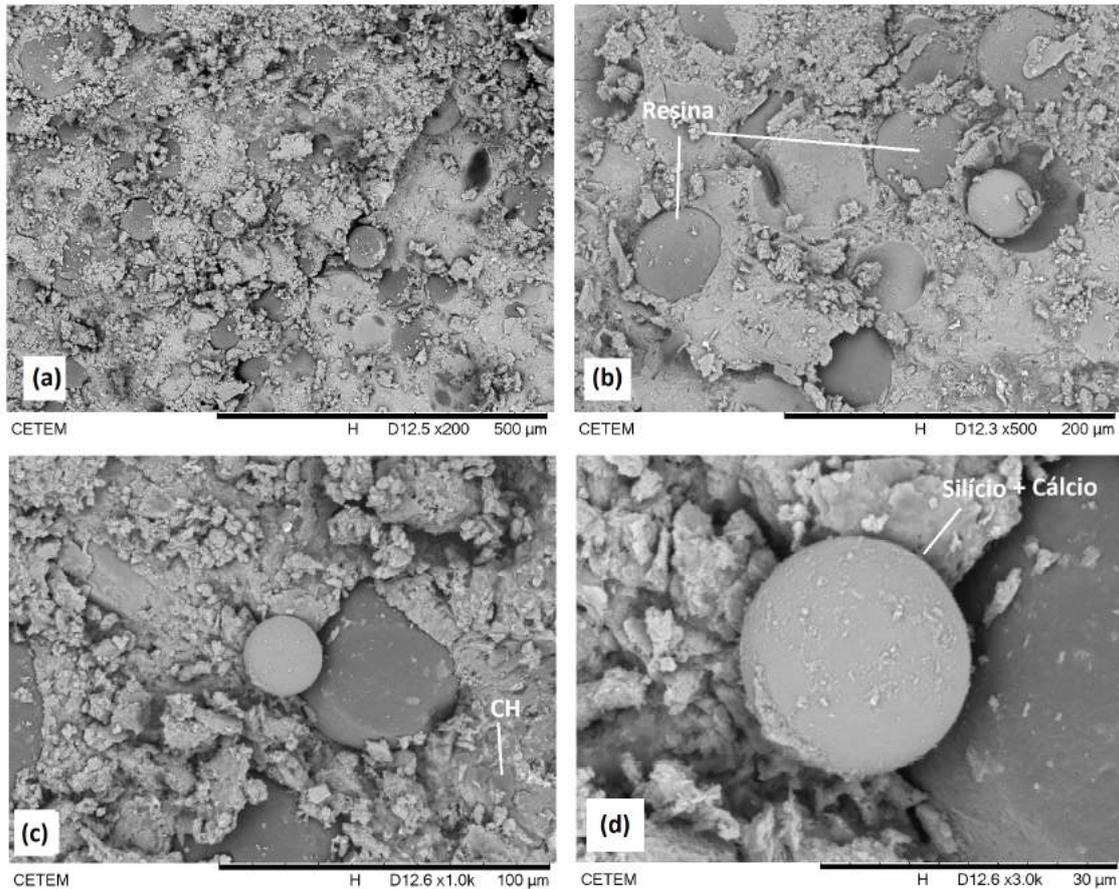


Figura 4.35: Morfologia da pasta P75B2, (b) Morfologia da pasta P75B2, (c) Sílica, resina e placas de portlandita e (d) Grão de sílica da pasta P75B2.

4.3.5 Sistema de Resina Epóxi (P76)

Ensaio Mecânicos

No sistema com resina epóxi (P76), foi observada uma redução de 24,5% na resistência à compressão, após o envelhecimento, entretanto, a análise estatística apontou que essa diferença não é significativa. Por outro lado, a redução de 21,5% no módulo de elasticidade foi significativa. Esse comportamento é esperado pois a resina possui alta elasticidade.

Os resultados obtidos de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos corpos de prova após o período de envelhecimento foram muito dispersos com coeficiente de variação de 26,7% e 35,0%, respectivamente.

Os corpos de prova foram envelhecimento em banho térmico nas mesmas condições de ensaio. A temperatura da água no banho estava uniforme e a superfície de contato dos corpos de prova com a solução de salmoura foram as mesmas. Entretanto, após o período de envelhecimento, os corpos de prova apresentaram colorações

diferentes. As colorações variaram de âmbar à marrom escuro. Essas diferenças de cor podem indicar que o processo de envelhecimento em cada corpo de prova foi diferente.

As curvas típicas de tensão *versus* deformação da pasta antes e após o envelhecimento estão presentes na figura 4.36.

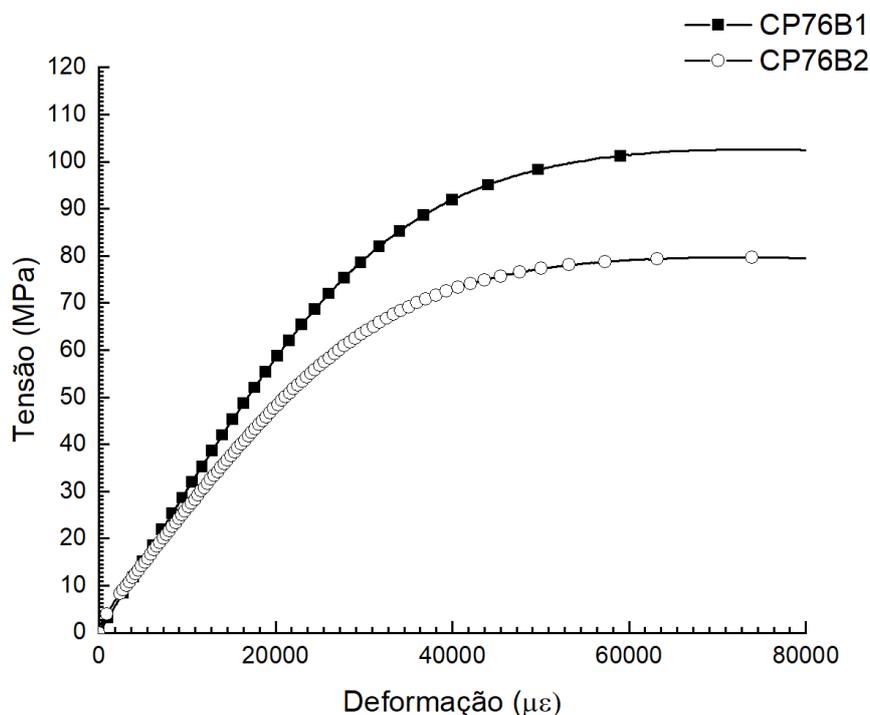


Figura 4.36: (a) Resistência à compressão das amostras brancas de pasta de resina, (b) Resistência à compressão da pasta de resina envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

Na tabela 4.36 estão apresentados os resultados de resistência à compressão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade do sistema de resina epóxi antes e após o período de envelhecimento.

Tabela 4.36: Resultados dos ensaios de resistência à compressão da pasta de resina

Sistema	Resistência (MPa)	CV (%)	Deformação ($\mu\epsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P76B1	97,94	7,62	66187,23	13,41	2,93	6,72
P76B2	77,91	26,73	88187,92	19,21	2,30	35,02

Os modos de ruptura dos sistema de resina são diferentes das pastas de cimento. Durante o teste de compressão o corpo de prova se deforma e conseqüentemente, a sua altura diminui. A ruptura dos corpos de prova é abrupta portanto, por questões

de segurança, o ensaio é interrompido assim que a tensão de compressão reduzir. Os corpos de prova dos sistemas P76B1 e P76B2 ensaiadas antes e após o processo de envelhecimento estão ilustrados na figura 4.37.

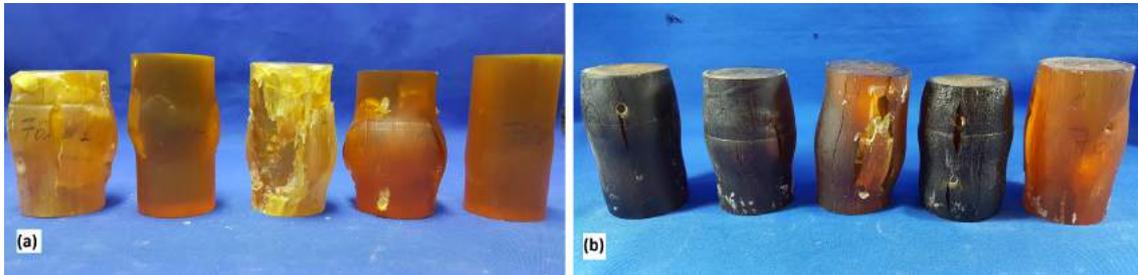


Figura 4.37: (a) Modo de ruptura do sistema de resina epóxi após 14 dias de cura, (b) Modos de ruptura do sistema de resina epóxi envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

Os valores de carga, resistência à tração e seus respectivos coeficientes de variação estão apresentados na tabela 4.37. A análise estatística dos resultados de resistência à tração por compressão diametral do sistema tamponante de resina epóxi (P76) indicou não apresentaram diferenças significativas entre os resultados antes e após o envelhecimento.

Tabela 4.37: Resistência à compressão diametral dos sistemas estudados

Sistema	Força (kN)	Tensão (MPa-psi)	CV (%)
P76B1	53,60	27,30-3959,6	21,37
P76B2	31,75	16,17-2345,3	22,67

Os modos de ruptura dos sistemas com resina após o ensaio de tração por compressão diametral foi abrupta e explosiva (4.38).

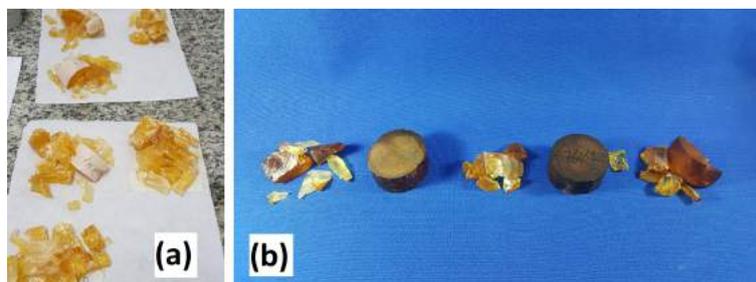


Figura 4.38: Modos de ruptura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração. (a) P76B1, (b) P76B2.

Difração de Raios-X

Os difratogramas do sistema com resina apresentado na figura 4.39 (a) da amostra sem envelhecimento e figura 4.39 (b) da amostra envelhecida, não identificaram nenhum elemento cristalino pois a resina epoxi é um material amorfo.

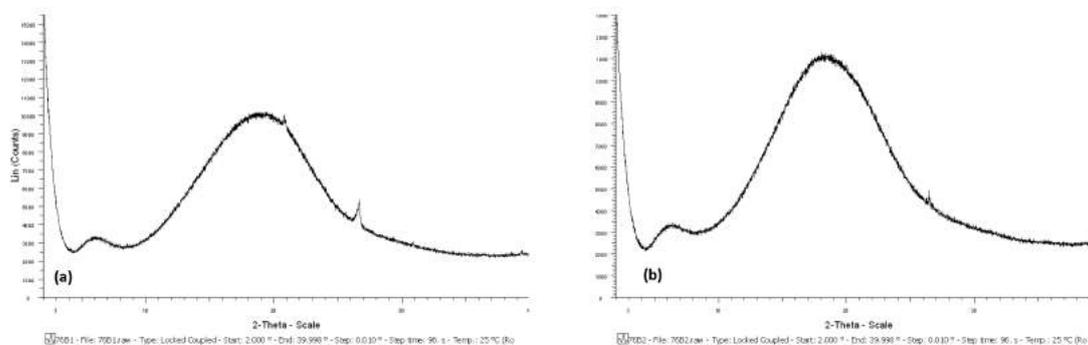


Figura 4.39: Difratogramas das amostras P76 antes do envelhecimento (P76B1) e das amostras após o envelhecimento (P76B2).

Termogravimetria

O aumento da temperatura promove a degradação das resinas epóxi curadas antes de sua fusão. Os ensaios de TG/DTG, foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica das resinas curadas e as principais perdas de massa em função da temperatura. Outra análise térmica que pode ser realizada em conjunto com a TGA/DTG é a calorimetria exploratória diferencial ou DSC (Differential scanning calorimetry). Este ensaio tem por objetivo obter informação através do monitoramento de fluxo de calor em função da temperatura e pode identificar mudanças de fases nas quais há variação muito pequena no valor de massa da amostra, indetectáveis pela análise de TG como por exemplo, as mudanças de estado físico, cristalização, etc.

Estes ensaios tem como objetivo obter informações sobre o grau de cura da resina, bem como temperatura de transição vítrea (T_g). A resina utilizada nessa pesquisa tem temperatura de transição vítrea inferior a 138°C (280°F).

Os termogramas das amostras do sistema com resina, antes e após o envelhecimento, se encontram sobrepostas na figura 4.40.

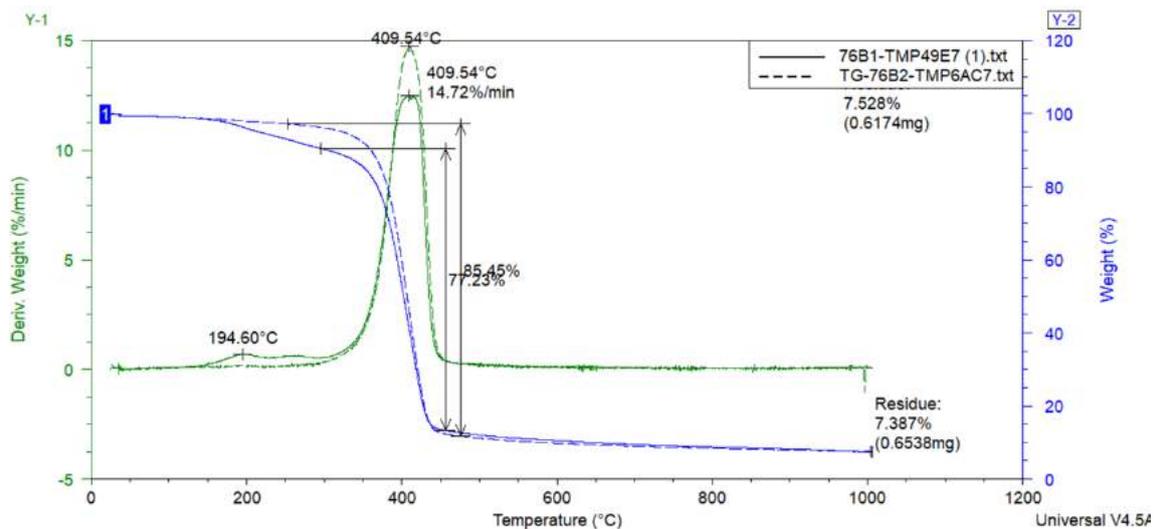


Figura 4.40: Curva de TG e DTG das amostras da pasta 76 antes e após envelhecimento

De acordo com BALDISSERA *et al.* (2017), para a amostra sem envelhecimento a primeira decomposição observada foi em torno de 145°C, e é atribuída à perda de umidade e a degradação do endurecedor não reagido. A segunda decomposição em 409°C revela a degradação das cadeias poliméricas da resina epóxi.

Verifica-se que a amostra perde entre 80% a 95% de sua massa na faixa de temperatura de 200°C a 500°C com pico de perda à 409°C.

Na amostra sem envelhecimento, observa-se um segundo pico, com menor intensidade em torno de 200°C, e perda de massa de 7,285%. Após o envelhecimento, esse fase não é detectada pelo ensaio de TG/DTG.

O sistema com resina é um polímero, ou seja, um composto orgânico. Portanto, o percentual de resíduo é muito inferior ao da pasta de cimento.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do sistema com resina epóxi é homogênea. Não existe diferenciação de fases como ocorre na matriz cimentícia. A figura 4.42 corresponde a microscopia eletrônica de varredura do sistema antes do envelhecimento (a) e após o envelhecimento (b).

A fratura da amostra 76B1 tem aspecto de corte liso, regular, enquanto a fratura da amostra 76B2 foi irregular.

No EDS da amostra "branca" (c) foram identificados picos de carbono e oxigênio e no EDS da amostra envelhecida (d) além dos picos de carbono e oxigênio, foram identificados picos de NaCl e silício.

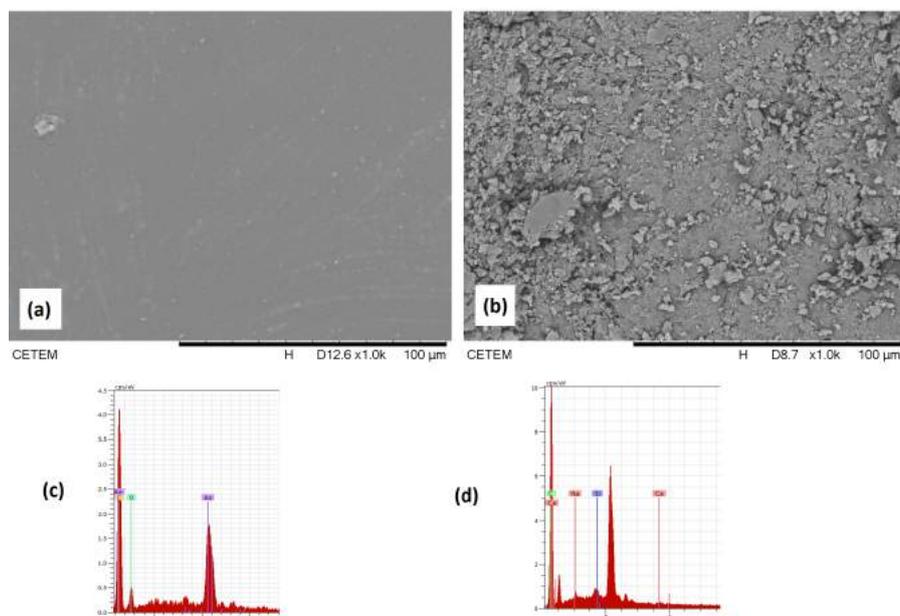


Figura 4.41: (a) Morfologia da pasta P76B1; (b) Morfologia da pasta P76B2; (c) EDS da do sistema P76B1 e (d)EDS da do sistema P76B2.

Como a solução de envelhecimento é uma salmoura, ocorreu deposição de sal na amostra envelhecida conforme figura 4.42. O EDS da região assinalada registrou picos de carbono oriundos da resina e picos de sódio e cloro proveniente do cristal de sal.

Não foram identificadas alterações morfológicas da amostra envelhecida da resina que pudesse indicar uma interação química entre a resina epóxi e a solução salina.

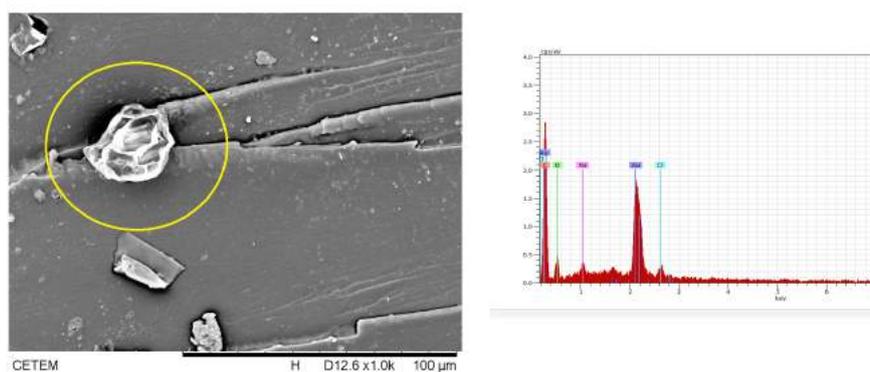


Figura 4.42: (a) Cristal de NaCl e a sua respectiva análise por EDS.

Capítulo 5

Conclusões

Esta dissertação estudou por meio de ensaios laboratoriais a influência do envelhecimento, em salmoura, em cinco sistemas tamponantes utilizados em operações de abandono de poços. O objeto principal do trabalho é avaliar a integridade desses sistemas tamponantes a médio e longo prazo com o propósito de qualificá-los como barreira de segurança.

Os sistemas foram inicialmente caracterizados em seu estado fresco, durante o endurecimento e após endurecido com o propósito de determinar se os mesmos possuem os requisitos mínimos necessários para a utilização em operações de cimentação de poços de petróleo.

Analisando os resultados de caracterização dos sistemas em seu estado fresco (reologia fluido livre, filtrado e tempo de espessamento), não foi identificado nenhum parâmetro que pudesse desqualificar os sistemas.

Com os resultados dos ensaios mecânicos, foi possível avaliar o efeito do envelhecimento das amostras nas propriedades mecânicas dos sistemas tamponantes. Para realizar o estudo comparativo, os testes foram realizados nas amostras curadas em banho térmico por 14 dias (brancos) e em amostras imersas em solução salina no banho térmico por 60 dias também em banho. A temperatura utilizada no banho foi a BHST relativa ao método de tamponamento (abandono convencional ou TT).

Conforme a diretriz de qualificação de materiais tamponantes para abandono de poços OIL & GAS UK (2015), alguns parâmetros físicos também devem ser avaliados antes e após o envelhecimento.

A pasta convencional (P72) não apresentou alterações significativas nas resistências à compressão e tração. Quanto aos parâmetros físicos, a pasta apresentou uma redução na permeabilidade após o ataque por solução salina. Esse incremento se deve ao preenchimento dos poros com produtos da reação de carbonatação da pasta. Não houveram evidências que comprovassem que o ataque pela solução salina, durante o envelhecimento, comprometeu a resistência mecânica da pasta por meio

da descalcificação da portlandita. Essa constatação foi comprovada pelas análises termogravimétricas e difração por raios-X que não indicaram presença de gipsita nas amostras envelhecidas. Por outro lado, foi detectado um aumento da fase de carbonato de cálcio, pelas análises termogravimétricas e por difração de raios-X, indicando que ocorreu um processo de carbonatação. Pela imagem da microscopia eletrônica de varredura também foi verificada a presença de calcita. O processo de hidratação da pasta convencional se apresentou mais avançado após o período de envelhecimento das amostras. Tal observação foi corroborada pelas imagens do MEV que apresentou o aspecto da morfologia da amostra envelhecida mais densa e com maior quantidade de fibras de $C - S - H$. Também foi observada um aumento na perda de massa da fase hidratada no termograma da pasta.

O aspecto negativo desse sistema tamponante foi a ocorrência de retração da pasta durante o seu processo de endurecimento. A retração pode formar microanulares entre o revestimento e a pasta de cimento do tampão de abandono permitindo a migração de fluidos do poço e comprometer a integridade da barreira de segurança. De todos os sistemas estudados, a pasta P72 possui a menor aderência revestimento-cimento. Ainda assim, a pasta P72 atendeu aos critérios definidos pela OIL & GAS UK (2015).

A pasta expansível (P73), após o processo de envelhecimento apresentou resultados expressivamente insatisfatórios quanto as propriedades mecânicas e físicas da pasta. A influência do envelhecimento foi deletéria para a pasta. Ocorreu uma redução de 91% e 97% nas resistências à compressão e tração, respectivamente e um aumento de 296% na permeabilidade absoluta da pasta. Analisando os resultados de expansão e aderência observou que a ocorreu uma pequena expansão na pasta, entretanto, muito inferior ao desejado e encontrado na literatura para pastas expansíveis. O óxido de magnésio adicionado à pasta como agente de expansão reage com os componentes da pasta produzido o hidróxido de magnésio (brucita). A brucita tem carácter expansivo pois, o seu volume é maior do que o volume da portlandita. O hidróxido de magnésio tem carácter deletério para a resistência da pasta pois ele é responsável pela descalcificação do $C - S - H$ para formar o $M - S - H$. O silicato de cálcio hidratado possui pouca resistência mecânica. Por meio das análises auxiliares de DRX, termogravimetria e MEV foi identificado o aumento da formação de brucita na pasta após envelhecimento. Esse sistema de pasta não atendeu aos requisitos definidos pela OIL & GAS UK (2015) portanto, com base nos resultados obtidos nesse trabalho, para as condições de ensaio, período de envelhecimento e solução de ataque utilizados nesta pesquisa, não é recomendado o uso da pasta P73 para operação de tamponamento de poços.

A pasta flexível e expansível (P82) apresentou um aumento de 187% na permeabilidade, valor superior ao definido pela OIL & GAS UK (2015). Entretanto, suas propriedades mecânicas apresentaram uma melhora após o envelhecimento. No aspecto geral, a influência do óxido de magnésio na composição dessa pasta não foi prejudicial para o desenvolvimento da resistência da pasta. O *blend* utilizado no preparo da pasta possui presença de sílica cristalina, elastômeros e outros minerais.

Na imagem por microscopia eletrônica de varredura foi identificado carbono na amostra envelhecida. A presença de carbono indica que a pasta possui matéria orgânica em sua composição possivelmente, oriunda do *blend*. O *blend* utilizado é uma mistura proprietária com composição sigilosa portanto, podem existir adições à mistura que justifiquem alguns resultados encontrados nessa pesquisa.

O compósito cimento Portland classe G com resina (P75), não apresentou alterações nas propriedades mecânicas e possui o melhor resultado de aderência entre os sistemas cimentícios. Esse incremento na força de adesão se deve a adição de 20% de resina à pasta. Com o envelhecimento, a permeabilidade da amostra aumentou. A difração por raios-X detectou um aumento significativo na intensidade do pico de calcita e, conseqüente redução na intensidade do pico de portlandita. O incremento na quantidade de calcita na amostra envelhecida sugere que parte da resina ou do endurecedor foram "lixiviados" pela fase aquosa, criando caminhos preferenciais para difusão de gás carbônico, resultando na carbonatação da amostra.

O sistema com resina (P76) apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas e físicas. Não foram observadas evidências de degradação do sistema pelo envelhecimento em solução salina.

Com os resultados desse trabalho apenas as pastas que contém o *MgO* em sua composição não atenderam a todos os requisitos definidos pela OIL & GAS UK (2015) para qualificar um material tamponante para operações de abandono. Todas as pastas de cimento estudadas neste projeto apresentaram aumento na quantidade de carbonato de cálcio nas amostras envelhecidas e redução de portlandita. As pastas P72 e P73 apresentaram formação de etringita em suas morfologias identificadas pelas imagens do MEV.

Sugestão para futuros trabalhos: - Prosseguir com esse estudo com idades de envelhecimento de 6, 9, 12 e 24 meses em solução de salmoura, em petróleo e em solução saturada de CO_2 e H_2S , - Pesquisar a influência da temperatura, pressão e solução de ataque no processo de degradação da resina de um compósito cimento-resina e em um sistema apenas com resina. -Pesquisar a influência do endurecedor como fixador da resina na matriz cimentícia.

Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2002, *PORTARIA N° 25, DE 6 DE MARÇO DE 2002 - Regulamento de Abandono de Poços perfurados com vistas a exploração ou produção de petróleo e/ou gás*. ANP.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016, *Sistema de Gerenciamento da Integridade de Poços - SGIP*. ANP.
- AGUILAR, P., JOHNSON, C. R., SALAZAR, J., et al., 2016, “Plug and Abandonment Solution for Oilfield Decommissioning in the North Sea”, *SPE Soc. Pet. Eng.*
- AL-YAMI, A., AL-JUBRAN, M., ASWAD, H., et al., 2018a, “Innovative Epoxy Resin Formulation for Downhole Casing Repair Applications”, *SPE Soc. Pet. Eng.*, , n. SPE-193328, Abu Dhabi, UAE, 12-15 November 2018.
- AL-YAMI, A., WAGLE, V., CUELLO JIMENEZ, W., et al., 2018b, “Thermal Degradation Kinetics of Epoxy Resins and Their Drilling Application”, *SPE Soc. Pet. Eng.*, , n. SPE-192863, Abu Dhabi, UAE, 12-15 November 2018.
- ALEIXO, D. M., 2011, *Influência do Cloreto de Magnésio na Hidratação de Cimento Portland para Cimentação de Poços de Petróleo 2011*. Relatório técnico, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013, *Recommended Practice for Testing Well Cements*. U.S.A, API-RP-10B-2.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2018, *Wellbore Plugging and Abandonment Practices*. U.S.A, API BULLETIN E3.
- ARRUDA, C. C. D., 2014, *Processos de Hidroxilação do Óxido de magnésio (MgO): Sínter e Magnésia Cáustica*. Tese de Doutorado, Universidade de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018, *Concreto — Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos*. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, ABNT NBR 5739:2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011, *Concreto e Argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, NBR ABNT 7222:2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, *Cimento Portland Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos - Requisitos e Métodos de Ensaio*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, ABNT NBR 9831:2006.
- BALDISSERA, A. F., SCHÜTZ, M. K., VECCHIA, F. D., et al., 2017, “Epoxy-modified Portland Cement: Effect of the Resin Hardener on the Chemical Degradation by Carbon Dioxide”, *Energy Procedia*, v. 114, n. August, pp. 5256–5265.
- BALTHAR, V. K. C. B. L. M., 2010, *Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimentação fibrosas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BEHARIE, C., FRANCIS, S., ØVESTAD, K. H., 2015, “Resin: An Alternative Barrier Solution Material”, *SPE Soc. Pet. Eng.*, , n. SPE-173852, Bergen, Norway, 22 April 2015.
- BJARNE AAS, J., SØRBØ, O., STOKKA, S., et al., 2017, “Cement Placement With Tubing Left in Hole During Plug-and-Abandonment Operations”, *J. Pet. Technol.*, v. 69, n. 05, pp. 85–86.
- BONEN, D., COHEN, M. D., 1992, “Magnesium sulfate attack on portland cement paste-I. Microstructural analysis”, *Cem. Concr. Res.*, v. 22, n. 1, pp. 169–180. ISSN: 00088846. doi: 10.1016/0008-8846(92)90147-N.
- BULLARD, J. W., HAMLIN M. JENNINGS B, RICHARD A. LIVINGSTON C, ANDRE NONAT D, GEORGE W. SCHERER E, JEFFREY S. SCHWEITZER F, KAREN L. SCRIVENER G, J. J. T., 2011, “Mechanisms of cement hydration”, *Cem. Concr. Res. J.*, v. 41, n. 12, pp. 1209–1223.
- CAUDURO, F., PELISSER, F., 2012, “Estudo de retração autógena em pasta de cimento portland com adição de resíduo do polimento do porcelanato”, *UNESC*.

- CAVALCANTE, G. M. D. S., 2015, *Revisão bibliográfica – materiais tamponantes para o abandono permanente de poço com flexitubo*. Relatório técnico, PETRÓLEO BRASILEIRO S.A, Rio de Janeiro.
- DE SOUZA, G., GILSON, C., CONCEIÇÃO ANTÔNIO, et al., 2015a, “Cimentação em Poços de Petróleo”, .
- DE SOUZA, G. S., CONCEIÇÃO, A. C. F., SIMÃO, C. A., et al., 2015b, “Cimentação em poços de Petróleo”, pp. 1–261.
- DE SOUZA, R. B., 2006, *Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método de ensaio acelerado*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- EKPE, J., TAOUTAOU, S., ONG, D., et al., 2010, “Cementing in HPHT Gas Environment Using a Novel Flexible And Expandable Cement Technology To Withstand Pressure And Temperature Cycles”, v. 2, n. January 2006, pp. 1–15. doi: 10.2523/131568-ms.
- ENGLEHARDT, J., WILSON, M., WOODY, F., 2007, “New Abandonment Technology New Materials and Placement Techniques”, .
- HALLIBURTON SERVICES, E., 2018. “WellLock H1”. Disponível em: <[#](https://www.halliburton.com/en-US/ps/cementing/cementing-solutions/resins/welllock-resin.html)>.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2017, *Diretrizes para Abandono de Poços*. IBP.
- INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION, 2004, *Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 5: Determination of shrinkage and expansion of well cement formulations at atmospheric pressure*. Relatório técnico, ISO.
- JAMES, S. G., DARGAUD, B., SCHREUDER, G. J. R., et al., 2010, “of a Sealant System for Critical Plug-and-Abandon Situations”, , n. September 2005, pp. 12–14.
- KHALIFEH, M., HODNE, H., SAASEN, A., et al., 2013, “Techniques and Materials for North Sea Plug and Abandonment Operations”, .
- LÉCOLIER, E., RIVEREAU, A., FERRER, N., et al., 2010, “Durability of Oilwell Cement Formulations Aged in H”, *SPE Drill. Complet.*, v. 25, n. 1. ISSN: 10646671. doi: 10.2118/99105-PA.

- LEESON, T., 2015. “Abandonment Standards : How do we Best Reconcile Clarity with Flexibility ?” .
- LIMA, F. M., 2007, *Avaliação do Comportamento Reológico de Pastas de Cimento para Poços de Petróleo com adição de Plastificantes*. Natal, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Grande do Norte-UFRN.
- LIVERSIDGE, D., TAOUTAOU, S., AGARWAL, S., 2007, “Permanent Plug and Abandonment Solution for the North Sea”, pp. 1–5. doi: 10.2118/100771-ms.
- MAZUROK, P., TURGUNOV, T., TOKARCHUK, V., et al., 2017, “Effect of calcium and magnesium oxides on the properties of expanding cements and plugging mortars”, *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, v. 4, n. 6 (88), pp. 47–52.
- MIRANDA, C. R., 2008, *Pastas de cimento de alta compacidade para poços de Petróleo - Processo de Formulação, Propriedade Reológicas, Resistência Mecânica e Química*. Tese de Doutorado, INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, Rio de Janeiro, RJ.
- NELSON, E. B., GUILLOT, D., 2006, *Well Cementing*, v. 28. Dowell, Schlumberger. doi: 10.1016/S0376-7361(09)70307-3.
- NORSOK STANDARD-D010, 2012, *Well Integrity in Drilling and Well Operations*. N. August. 4 ed. Lysaker, Standards Norway.
- NORWEGIAN PETROLEUM. “Estimativa de produção final dos campos da Noruega”. Disponível em: <<https://www.norskpetroleum.no/en/developments-and-operations/cessation-and-decommissioning/>>.
- OIL & GAS UK, 2012, *Guidelines on qualification of materials for the suspension and abandonment of wells, Issue 1*. N. 1. UK.
- OIL & GAS UK, 2015, *Guidelines on Qualification of Materials for the Abandonment of Wells*. N. 2. UK.
- OSISANYA, S. O., AHMED, R. M., SHARMA, M., et al., 2017, “Cement Degradation in CO₂ - H₂S Environment under High Pressure-High Temperature Conditions”, .
- PANG, B., ZHANG, Y., LIU, G., 2018, “Study on the effect of waterborne epoxy resins on the performance and microstructure of cement paste”, *Constr. Build. Mater.*, v. 167, pp. 831–845.

- PINHEIRO, S. C., 2015, *Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.
- PROCELAB, 2014, *Procedimentos de Laboratório*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, PETROBRAS.
- RAGOUG, R., METALSSI, O. O., BARBERON, F., et al., 2019, “Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects”, *Cem. Concr. Res.*, v. 116, n. May 2018, pp. 134–145.
- ROCHA, C. A. A., 2015, *Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SANTHANAM, M., COHEN, M. D., OLEK, J., 2002, “Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars”, *Cem. Concr. Res.*, v. 32, n. 4, pp. 585–592.
- SANTOS, D. O., 2017, *Durabilidade de pastas de cimento contendo a rede polimérica Epoxy-Etilenodiamina em ambientes aquosos quimicamente agressivos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.
- SCHULUMBERGER, 2012, *FlexSTONE*. Relatório Técnico September.
- SCRIVENER, K., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B., 2016, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*.
- SCRIVENER, K. L., CAPMAS, A., 2004, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete : Chapter 13*, v. 58. ISBN: 0750662565. doi: 10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X. Disponível em: <http://www.dbpia.co.kr/view/ar_{ }view.asp?arid=1536305>.
- SRIVASTAVA, A., AHMED, R., SHAH, S., 2018, “Effects of magnesium oxide on carbonic acid resistance of oil well cement”, *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 170, pp. 218–230.
- TAVARES, A. M. G., JR., M. A. S. A., CESTARI, A. R., et al., 2010, “Síntese e caracterização de pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi – análises cinéticas, termodinâmicas e calorimétricas”, *19^o Congr. Bras. Eng. e Ciência dos Mater. – CBECiMat*, , n. 1, pp. 1748–1755.

- TAYLOR, H., 1997, *Cement Chemistry*. London, ThomasTelford Services Ltd.
- THOMAS, J. E., 2001, *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. 2^a ed., Rio de Janeiro, Interciência/Petrobras.
- URDANETA, J. A., ARROYAVE, J. M., JONES, P., et al., 2015, “Resin system facilitates shut-off of difficult gas well”, *World Oil*, v. 236, n. 2, pp. 101–104.
- VIEIRA, A. P., 2018, *Avaliação da retração autógena de concretos de alto desempenho produzidos com cinza da casca de arroz*. Dissertação de Mestrado. UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.
- VRÁLSTAD, T., TODOROVIC, J., SAASEN, A., et al., 2016, “Long-Term Integrity of Well Cements at Downhole Conditions”, *SPE Soc. Pet. Eng.*, , n. SPE-180058, Bergen, Norway, 20 April 2016.
- WU, L., YI, L., TAOUTAOU, S., et al., 2014, “Maintaining Well Integrity in Underground Gas Storage Wells in China”, *SPE Soc. Pet. Eng.*, , n. SPE-171938, Abu Dhabi, UAE, 10–13 November 2014.

Apêndice A

Anexos

A.1 Curvas tensão x deformação dos ensaios de compressão axial

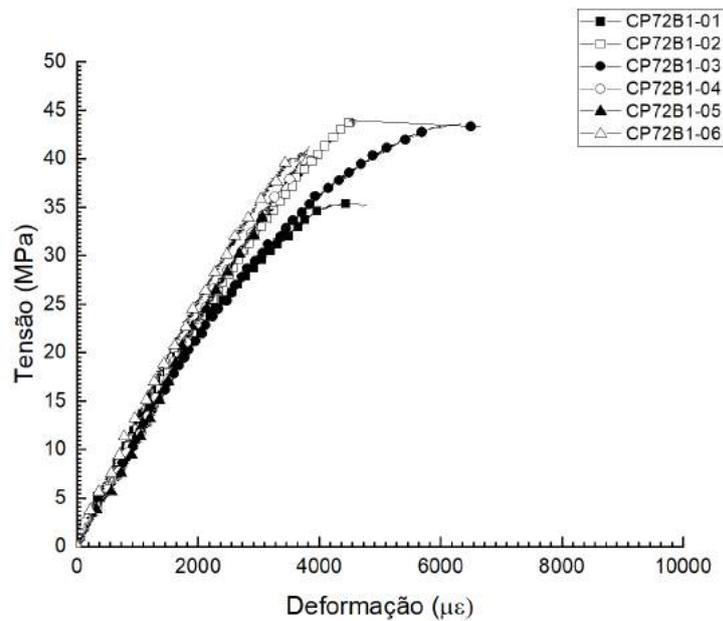


Figura A.1: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta convencional

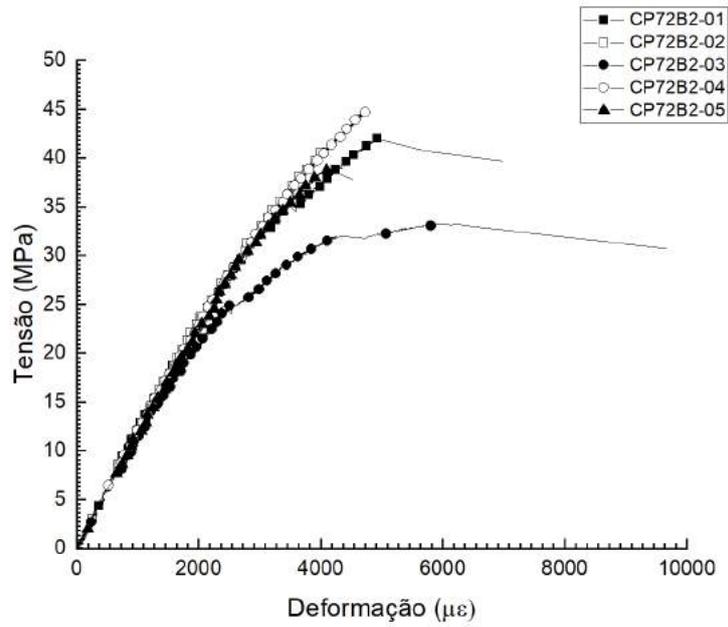


Figura A.2: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta convencional envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

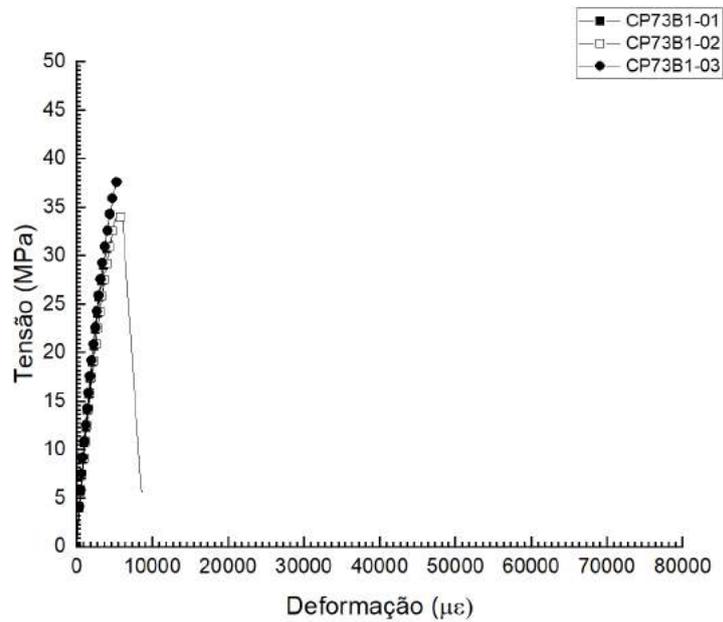


Figura A.3: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta expansível

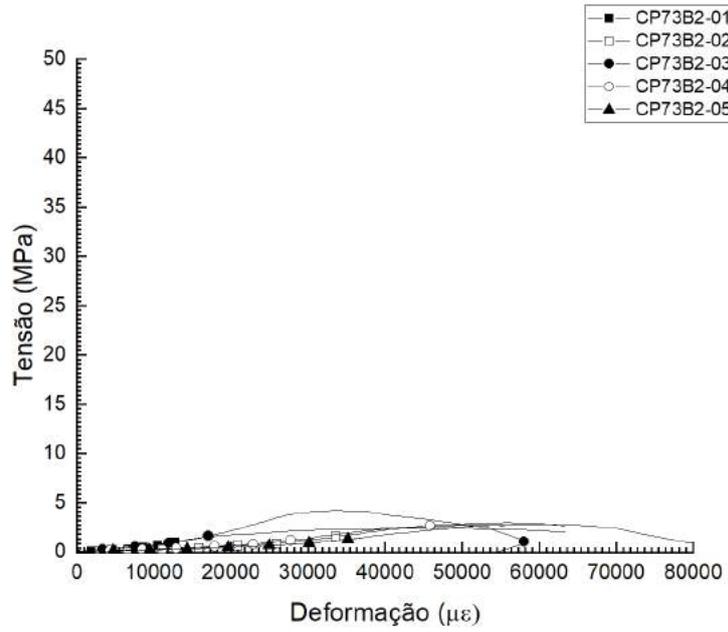


Figura A.4: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

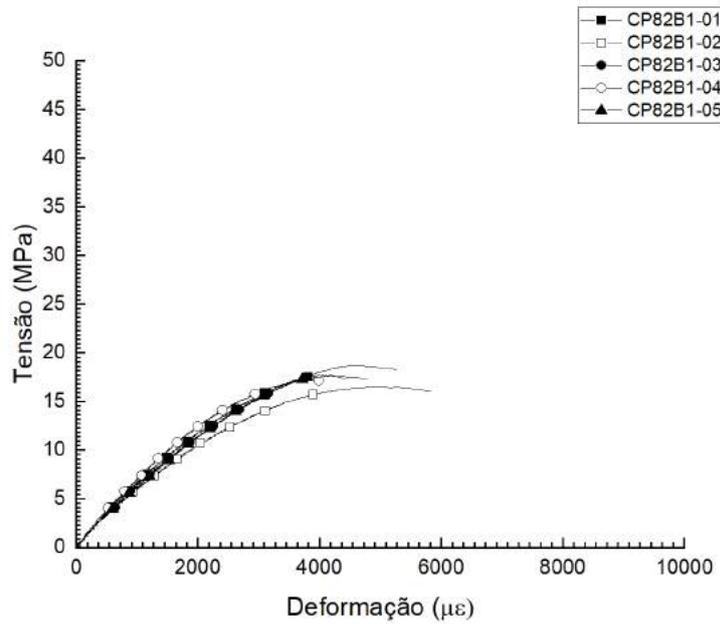


Figura A.5: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta flexível e expansível

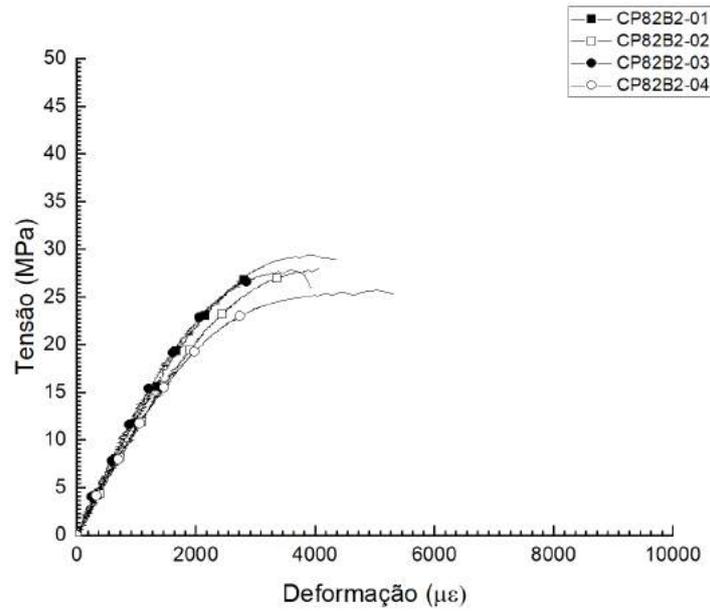


Figura A.6: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta flexível e expansível envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

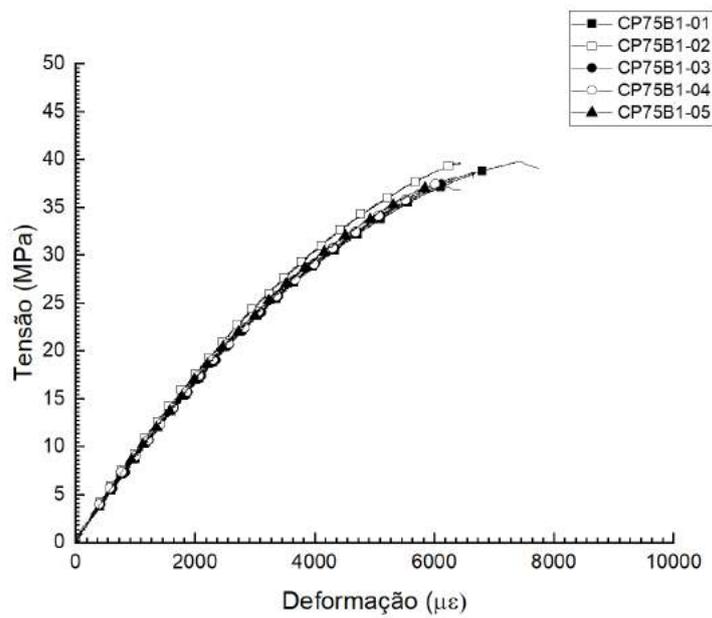


Figura A.7: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta de cimento com resina

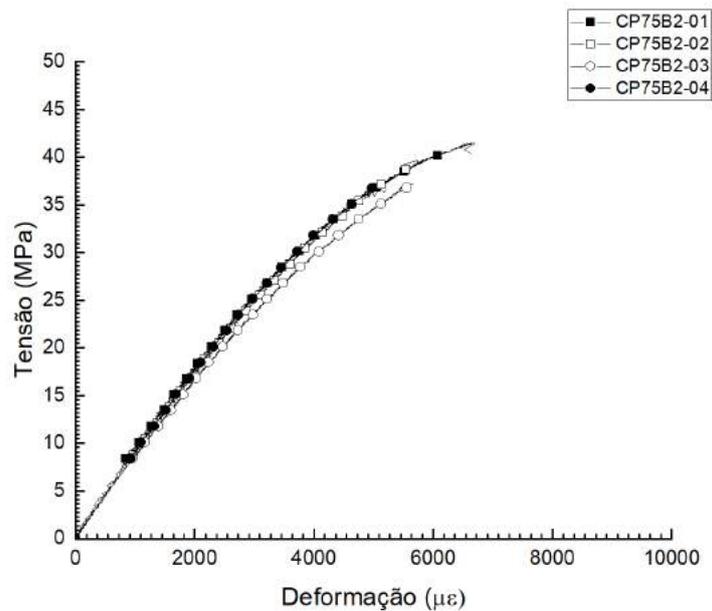


Figura A.8: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da pasta de cimento com resina envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

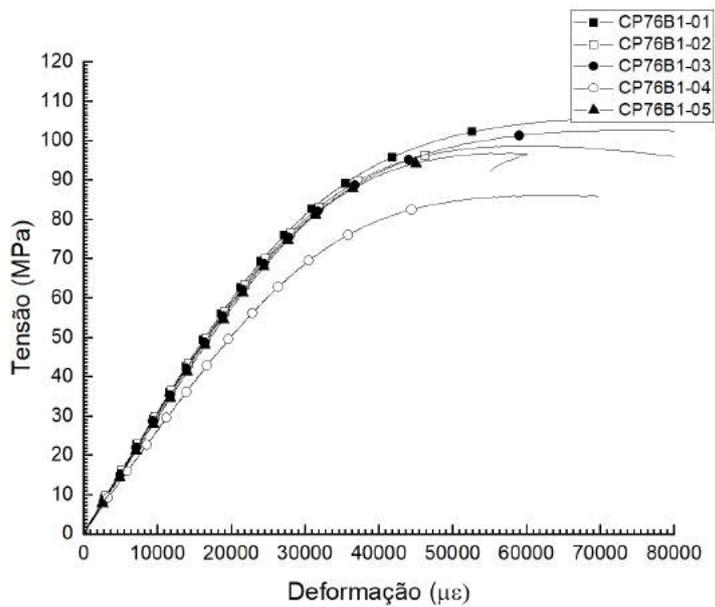


Figura A.9: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão do sistema com resina

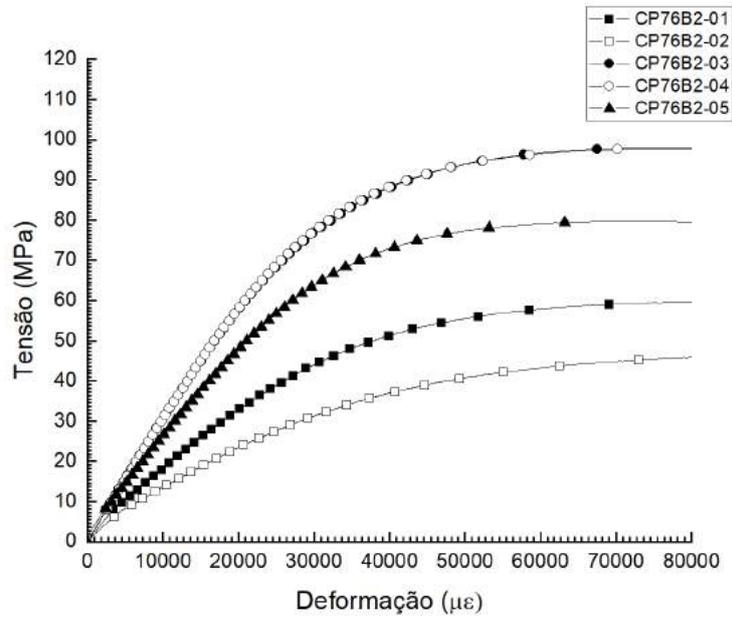


Figura A.10: Curva tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão do sistema com resina epóxi envelhecidas em solução de salmoura por 60 dias

A.2 UCA

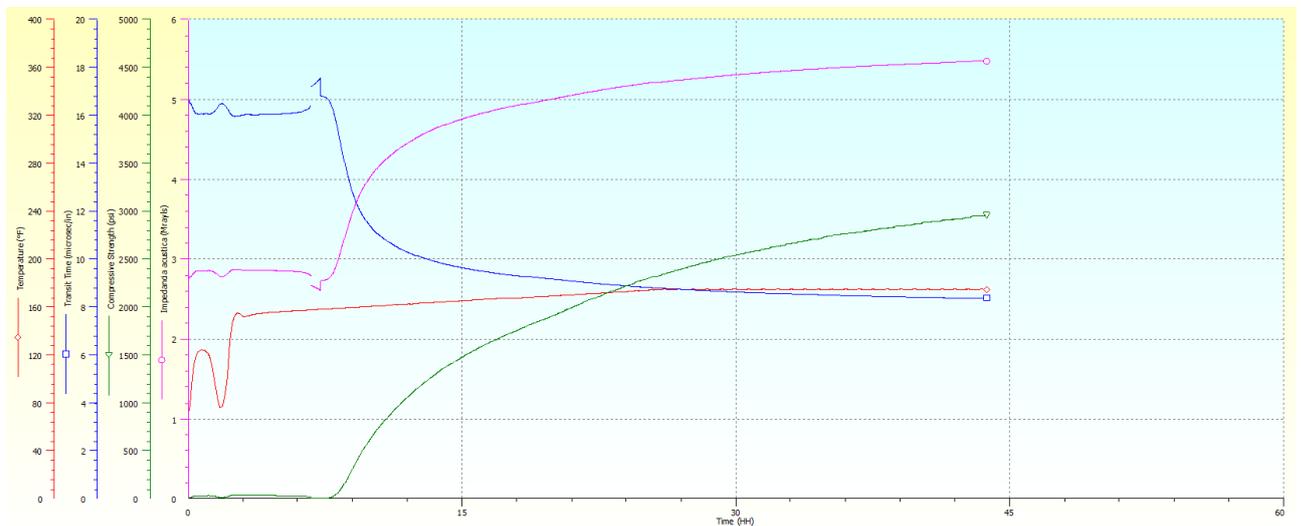


Figura A.11: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 1

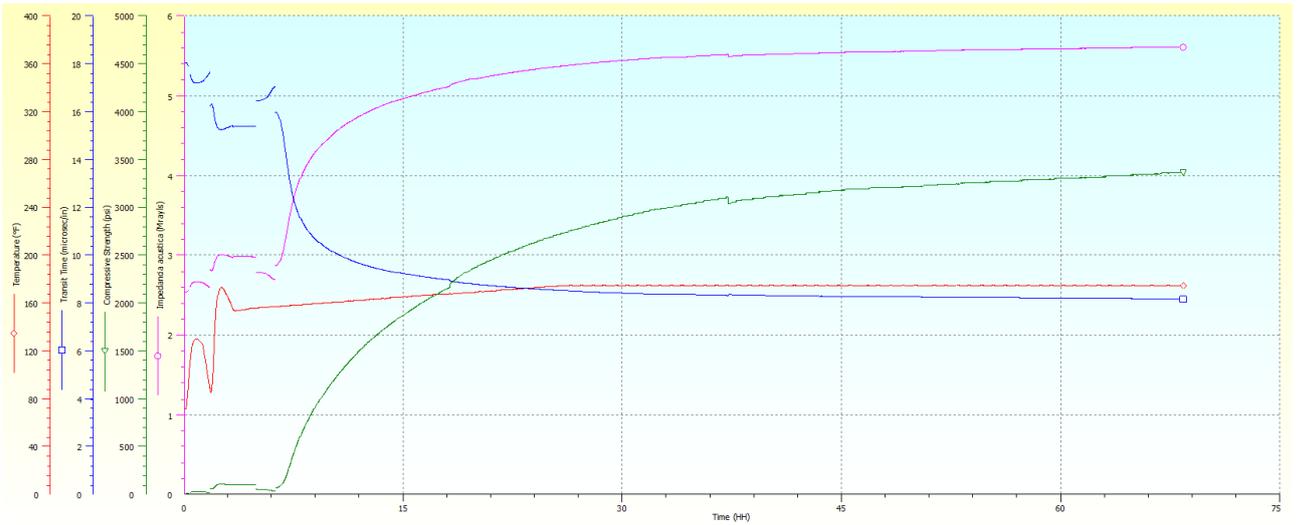


Figura A.12: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 2

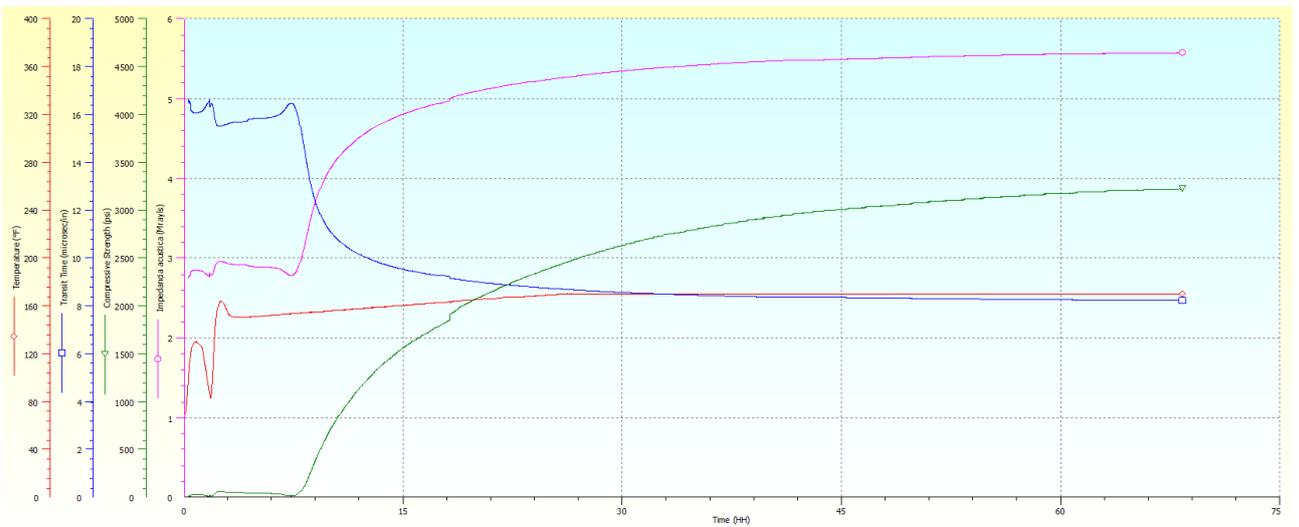


Figura A.13: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P72 - amostra 3

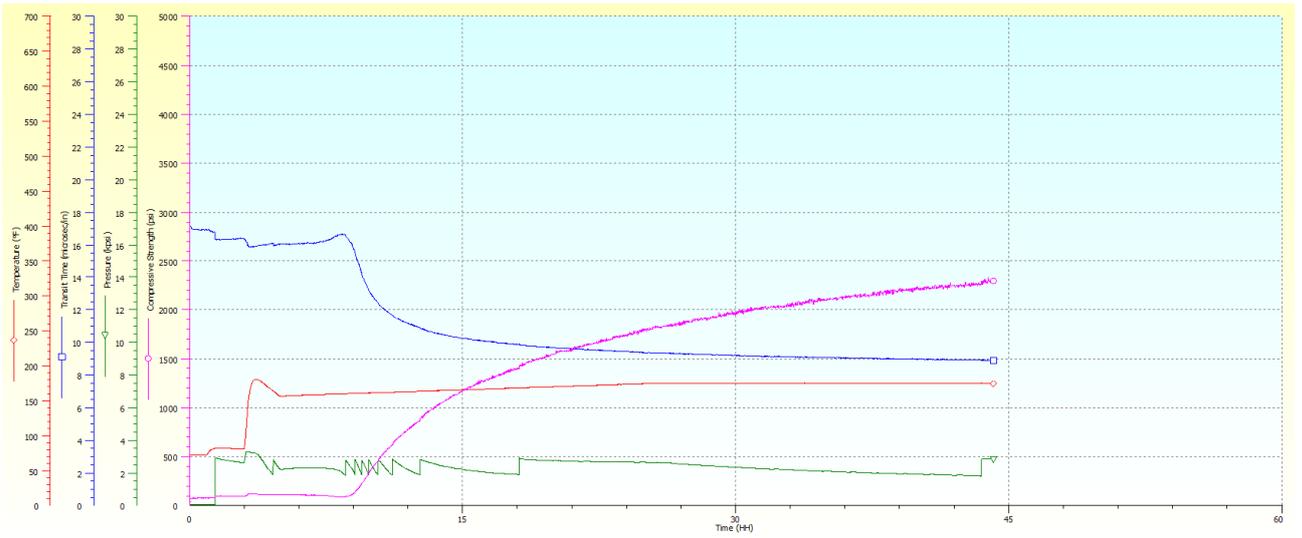


Figura A.14: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P73

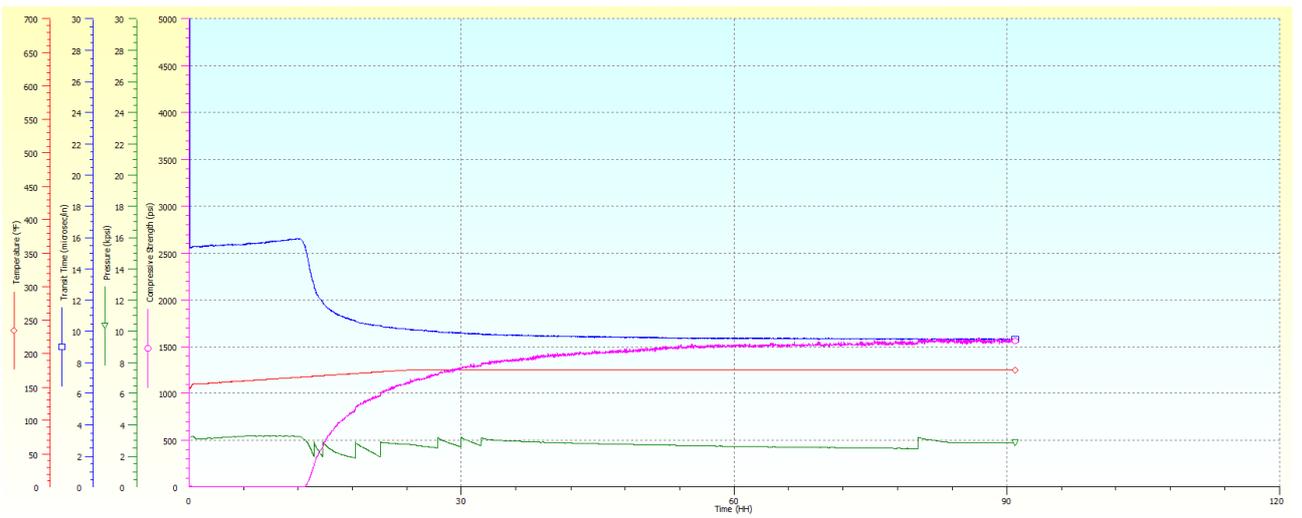


Figura A.15: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 1

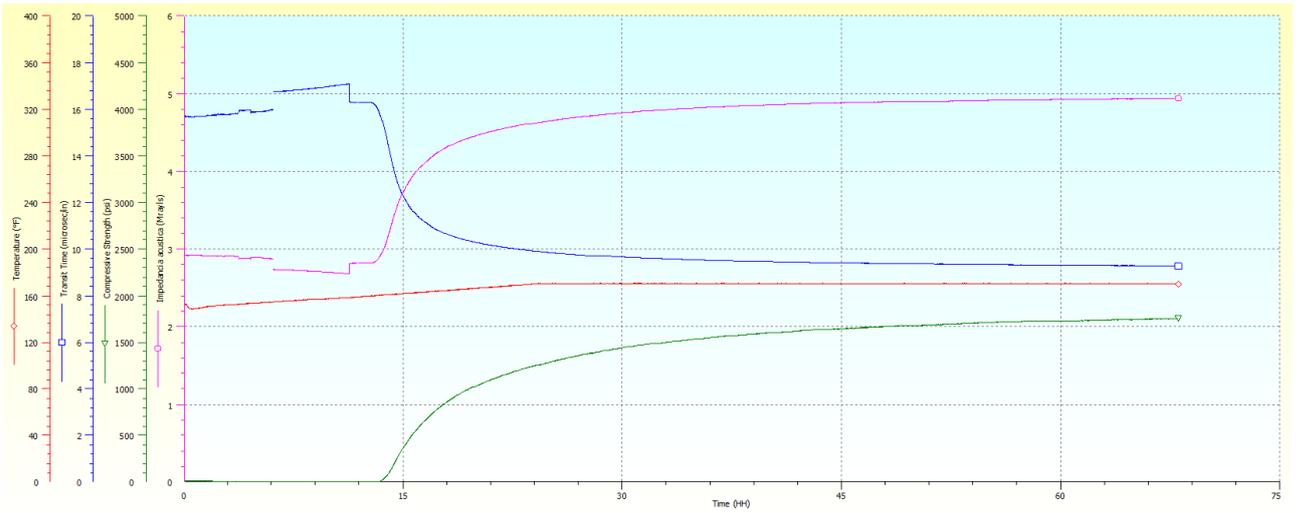


Figura A.16: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 2

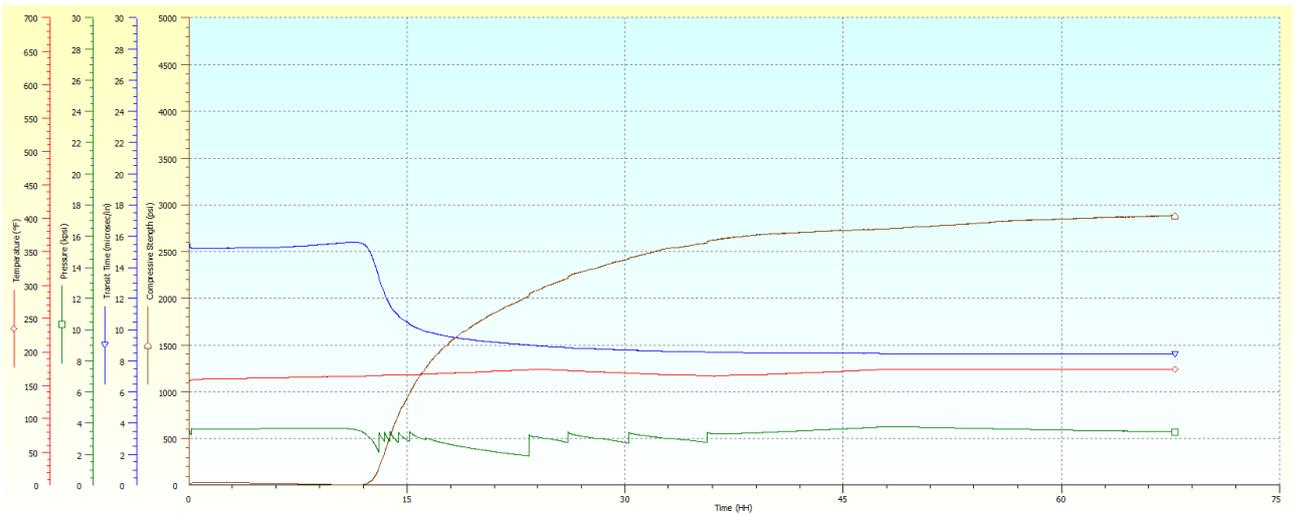


Figura A.17: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P82 - amostra 3

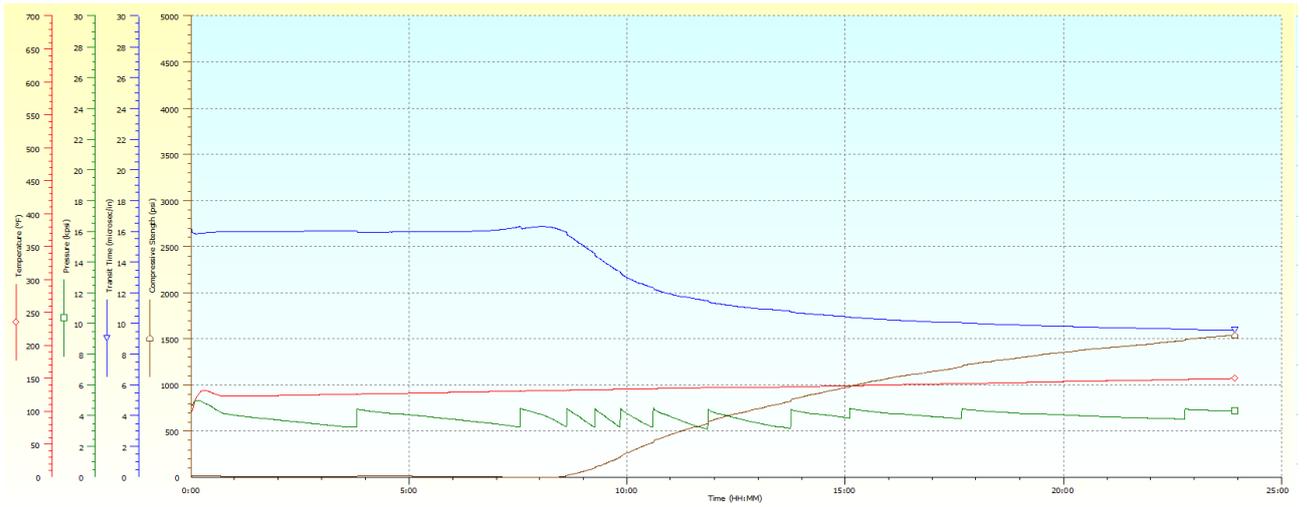


Figura A.18: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75-amostra 1

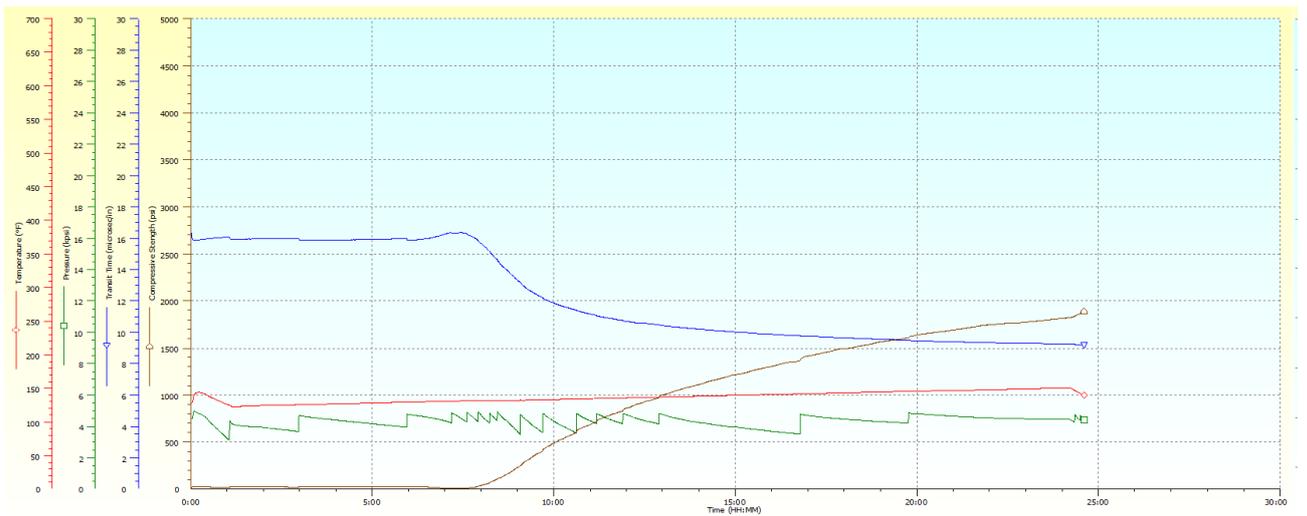


Figura A.19: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75 - amostra 2

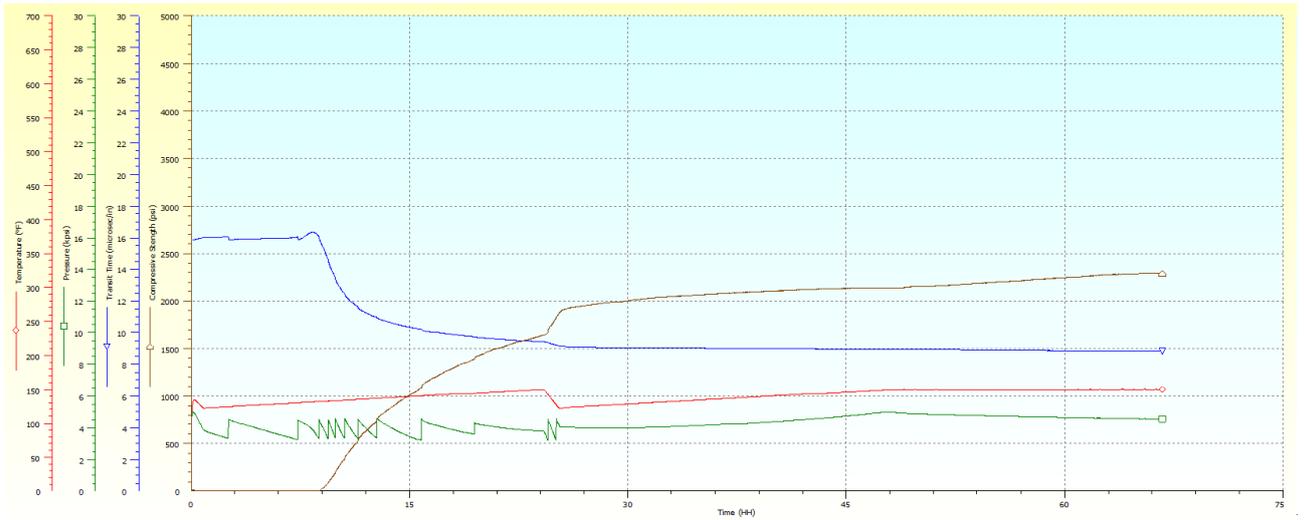


Figura A.20: Gráfico de resistência à compressão não destrutivo da pasta P75 - amostra 3