

INFLUÊNCIA DA AMORFICIDADE DE ADITIVOS MINERAIS NA FORMAÇÃO DO C-S-H

E.C. de Farias¹ e M. A. S. dos Anjos²

E-mail: evilane_cassia@globocom¹, marcos.anjos@ifrn.edu.br²

RESUMO

Temperaturas acima de 110°C podem provocar falhas no cimento colocado no anular, e conseqüentemente, perda do isolamento hidráulico nos poços de petróleo, esta falha tem origem no fenômeno de retrogressão da resistência à compressão e aumento da permeabilidade devido a conversão do silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cálcio, provocada pelas elevadas temperaturas nos poços. O presente trabalho apresenta os resultados de um estudo experimental que procurou verificar a influencia da relação molar CaO/SiO₂ de diferentes misturas cimento Portland e aditivos minerais

na formação de C-S-H e na retrogressão de pastas cimentícias submetidas a elevada temperatura e pressão. Para tanto foram formuladas pastas cimentícias com a adição de resíduo da biomassa da cana-de-açúcar, sílica fúlor e metacaulim em diferentes concentrações destes aditivos. Os resultados de resistência à compressão e DRX mostram que o uso de pastas cimentícias com relação molar entre CaO/SiO₂ próximas a 1 pode minimizar o efeito da retrogressão quando as pastas são submetidas a temperaturas de 280°C e 17,2 MPa.

PALAVRAS-CHAVE: cimento para poço, alta temperatura, perda de resistência

AMORPHICITY INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES ON THE FORMATION OF C-S-H

ABSTRACT

Temperatures above de 110°C cause cracks in the cement placed on the annular, and lost of hydraulic insulation; this crack is occasioned by the phenomenon of retrogression of the compressive resistance due to the conversion of the hydrated calcium silicate in phases calcium-rich, caused by the high temperatures in the wells. This paper presents the results of an experimental study aimed to investigate the influence of the molar ratio of different mixtures CaO/SiO₂ Portland cement (CP) and minerals additives in the formation of CSH and

retrogression of cement slurries subjected to high temperature and pressure. For both cement slurries were formulated with the addition of sugarcane biomass waste, silica flour and metakaolin in different concentrations of additives. The results of compressive strength and XRD showed that the use of cement slurries with molar ratio CaO/SiO₂ near one can minimize the effect of retrogression when pulps are subjected to temperatures of 280 °C and 17.2 MPa.

KEYWORDS: oil well cement, high temperature, strength loss

1 INTRODUÇÃO

Os poços de petróleo apresentam características de aumento de pressão e temperatura de acordo com a profundidade. A temperatura e a pressão nos poços também podem ser alteradas por processos de injeção de fluidos aquecidos sob alta pressão ou por combustão in situ, em poços antigos, com o intuito de diminuir a viscosidade do petróleo em uma determinada área, possibilitando a extração de petróleo em poços antigos, são os chamados métodos térmicos de recuperação.

A injeção de vapor em poços de óleo pesado vem sendo utilizada para melhorar a sua recuperação de óleo. Entretanto, tem-se observado a perda do isolamento hidráulico, o que aumenta os custos de produção. Tradicionalmente, a perda do isolamento hidráulico da bainha de cimento é atribuída tanto a problemas de má cimentação quanto à retrogressão das propriedades mecânicas do cimento agravada pelas altas temperaturas (Coelho et al. 2002).

As reações de hidratação do cimento são reações químicas que ocorrem entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento anidro. São dois os mecanismos de hidratação do cimento: o primeiro que ocorre nos estágios iniciais, é o de dissolução-precipitação, onde ocorre a dissolução dos compostos anidros em seus constituintes iônicos e a formação dos hidratos na solução, assim devido à sua baixa solubilidade acontece a precipitação dos produtos hidratados. No segundo mecanismo, denominado de hidratação no estado sólido do cimento, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem que estes entrem em solução (Mehta e Monteiro, 1994; Michaux et al, 1990).

Os principais produtos hidratados do cimento são C-S-H, o hidróxido de cálcio e os sulfoaluminatos de cálcio. O C-S-H, é principal composto hidratado do cimento, sendo responsável pela resistência e durabilidade da pasta de cimento. O C-S-H não é um composto bem definido podendo assumir variadas estequiometrias, dependendo da relação CaO/SiO₂ do cimento, dos aditivos empregados, do teor de água quimicamente combinada, da temperatura e pressão imposta durante a hidratação (cura).

A estrutura do C-S-H varia desde formas semicristalinas a altamente cristalinas, não tendo sido ainda completamente elucidadas todas as estruturas possíveis para esta fase, embora uma larga gama de C-S-H já seja conhecida, sabe-se que as fases cristalinas do C-S-H são formadas a altas temperaturas (BLACK et al, 2003) e as fases semicristalinas estão presentes nas hidratações a temperatura ambiente.

O fenômeno de retrogressão das pastas de cimento, ou seja, diminuição da resistência à compressão e aumento da permeabilidade verificado para sistemas de pastas submetidas a temperaturas acima de 110°C é verificado devido a conversão do C-S-H convencional em fases ricas em cálcio (Nelson, 1990; Luke, 2004; Anjos et al 2011). Essa conversão está relacionada com a temperatura a qual a pasta de cimento é submetida e a relação do cimento ou da mistura cimento-aditivo mineral (Taylor, 1990; Nelson, 1990; Luke, 2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aditivos minerais são geralmente materiais de origem mineral, compostos basicamente de minerais silicosos ou silico-aluminosos finamente moídos. Estes aditivos são adicionados aos materiais cimentícios em quantidades relativamente grandes, geralmente entre 10% a 100% em relação à massa do cimento Portland, com a função de alterar algumas características de concretos e argamassas.

A utilização de resíduos industriais e agroindustriais como aditivos minerais em materiais a base de cimento estão cada vez mais sendo analisados e difundidos em tecnologia de materiais devido às melhorias técnicas e econômicas que estes podem proporcionar, além de ser uma solução satisfatória para preocupações de controle ambiental e armazenagem destes resíduos, pois as pastas cimentícias promovem, através de ligação química, um abrigo seguro para muitos dos elementos tóxicos presentes nos resíduos industriais e agroindustriais (SWAMY e BARBOSA, 1998; GANESAN et al, 2007).

Recentemente, os resíduos de biomassa da cana-de-açúcar da indústria sucroalcooleira têm despertado interesse devido a sua disponibilidade crescente, visto a expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e energias renováveis como as geradas pela biomassa. A safra brasileira de cana-de-açúcar em 2006/2007 foi de 428 milhões de toneladas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2007).

LUKE (2004) afirma que as condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressão, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das pastas. A presença de grande quantidade de portlandita (Ca(OH)_2) e de silicato de cálcio hidratado ricos em cálcio em pastas hidratadas são consideradas deletérias, pois resultam em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão.

A incorporação de materiais a base de sílica (SiO_2) em pastas cimentícias produz fases cristalinas ricas em sílica. Na teoria, o uso de materiais pozolânicos à base de sílica, reduz a relação cálcio/sílica a aproximadamente 1,5 ou menos o que diminuiria a formação das fases ricas em cálcio, aumentando assim a resistência (LUKE, 2004).

Segundo EILERS e NELSON (1979) a adição de 35 a 40% sílica com dimensões superiores a $44\mu\text{m}$ não são capazes de evitar a retrogressão da pasta de cimento em temperaturas acima de 232°C (450°F), já sílica com dimensões inferiores a $44\mu\text{m}$ são eficientes para evitar esta deterioração, estando esta fato relacionado com uma maior densificação da pasta e a formação de fases do tipo xenotlita e kichoalite.

3 METODOLOGIA

As pastas cimentícias foram produzidas com cimento Portland para cimentação de poços petrolíferos, denominado de CPP – classe especial, de acordo com a norma brasileira NBR 9831 (ABNT, 2006), sendo aditivadas com resíduo da biomassa da cana-de-açúcar e sílica flúor –

materiais cristalinos e metacaulim – material amorfo. As propriedades químicas destes materiais foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820 e são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do cimento e dos aditivos minerais.

	Sigla	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Cimento Portland	CP	20,2	4,6	3,2	61,8	3,5	2,8	0,2	0,9
Sílica Flúor	SF	95,0	2,0	0,2	-	-	1,8	-	-
Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar	RBC	70,0	5,4	9,2	3,15	2,6	2,3	-	2,03
Metacaulim	MK	44,3	51,1	1,7	0,1	-	0,6	-	0,5

A caracterização das fases presentes nos aditivos minerais são apresentadas na figura 1, tendo sido determinadas através da técnica de difração de raios X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA . Os dados foram coletados na velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 60° 2 θ .

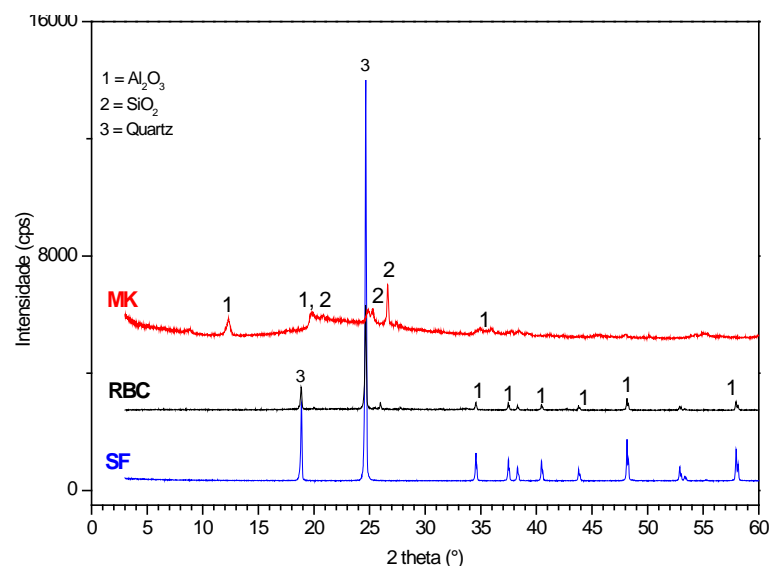


Figura 1: DRX do metacaulim (MK), do resíduo da biomassa da cana de açúcar (RBC) e da sílica flúor (SF).

3.1 Preparação das pastas

As pastas foram preparadas de forma a avaliar a influência da utilização do resíduo de biomassa da cana de açúcar, da sílica flúor e do metacaulim, em diferentes concentrações, nas propriedades químicas e mecânicas de pastas para cimentação de poços de petróleo submetidas a temperaturas de 38°C e de 280°C com pressão de 6,5 MPa, que são, respectivamente, a temperatura de circulação de fundo de poço e a temperatura e pressão comumente utilizada em injeções de vapor para recuperação térmica de petróleo. As pastas foram formuladas para atingir uma densidade de 1,90 g/cm³ (15,6 lb/gal), sendo preparadas as pastas com 20% e 40% de RBC (RBC20 e RBC40) 15% e 40% de sílica flúor (SF15 e SF40) e com 20% e 40% de metacaulim (MK20 e

MK40) e um pasta de referência sem aditivo mineral (PR), as composições das pastas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição das pastas.

	BWOC (%)	cimento (g)	RBC (g)	SF (g)	MK (g)	água (g)	dispersante (g)	Anti-espumante (g)	água/cimento
PR	0	772.00	-	-	-	353.89	-	1.34	0.46
RBC20	20	662.46	132.49	-	-	323.4	2.07	1.15	0.49
RBC40	40	583.85	233.54	-	-	300.13	3.05	1.02	0.51
SF15	15	672.93	-	100.94	-	345.77	1.05	0.88	0.51
SF40	40	559.93	-	224.0	-	334.65	2.04	0.97	0.60
MK20	20	649.62	-	-	129.92	337.3	3.80	0.93	0.52
MK40	40	564.18	-	-	225.67	324.30	6.62	1.05	0.57

A mistura das pastas foi realizada em um misturador da marca Chandler modelo 80-60 de acordo com a norma API spec 10 (API, 2000). Após a mistura foram moldados seis corpos de prova de cada formulação que foram submetidas a cura por imersão em água a 22°C por 28 dias. Após esta cura inicial 3 corpos de prova de cada formulação foram ensaiados a compressão e outros três foram submetidos a cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa durante 3 dias, em uma câmara de cura pressurizada, para em seguida serem também ensaiados a compressão. Após os ensaios de compressão foram retiradas amostras para análise de difração de raios X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 3 e 4 apresentam as resistências das pastas após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias e após cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa, respectivamente, verifica-se que as pastas que tem relações molares das misturas anidras próximas ou inferiores a 1 apresentam resistências maiores que aquelas com relações próximas ou superiores a 2. As pastas com adições minerais e com relações em teores próximos a dois sofreram retrogressões muito mais severas que as pastas com menores relações.

A retrogressão foi muito menor nas pastas RBC40, SF 40 e MK40 apresentam relação de 1,27, 1,07 e 1,26 respectivamente, o que favorece a formação de fase C-S-H ricos em sílica, já as pastas PR, RBC20, SF15 e MK20 apresentam relação de 2,89, 1,76, 1,76 e 1,75 respectivamente, o que proporciona a conversão do C-S-H em fases ricas em cálcio.

No entanto, mesmo com essas diminuições nas resistências à compressão, as pastas com adições de 40% de RBC e SF, e 20 % e 40% de metacaulim são capazes de suportar os esforços mecânicos gerados nos poços, pois apresentam resistências à compressão superiores a 17 MPa, que segundo (Smith, 1980) é o suficiente para que as pastas cimentícias suportarem os esforços mecânicos gerados nos poços.

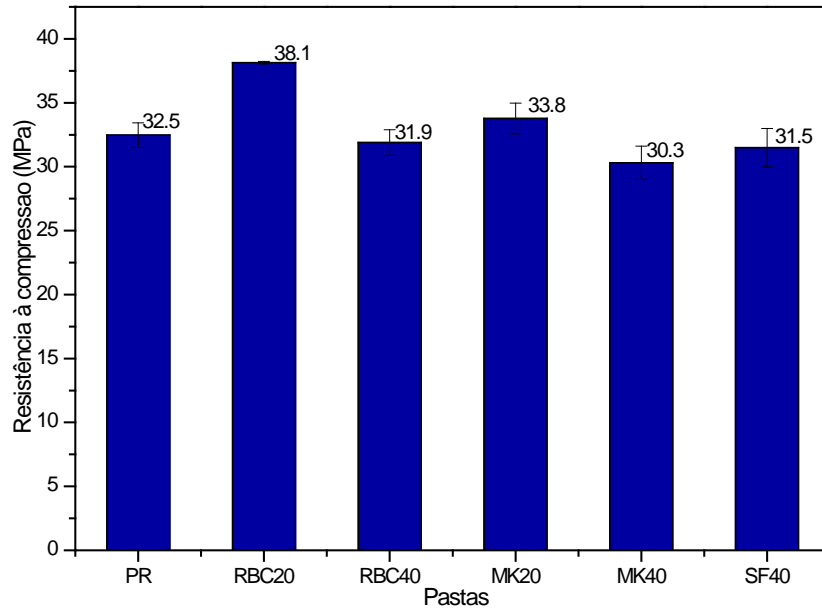


Figura 3. Resistência das pastas após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias.

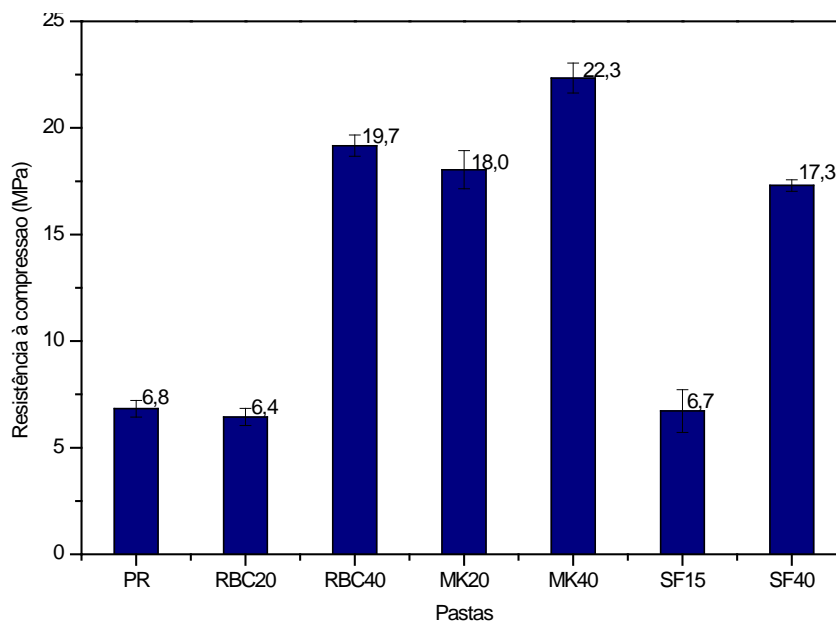


Figura 4. Resistência das pastas após cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa.

A manutenção das resistências mecânicas está relacionada com a conversão da fase silicato de cálcio em fases ricas em sílica, como a tobermorita e a xenotlita presentes nas pastas SF40, RBC40, SF40, devido a presença dos aditivos minerais em concentrações adequadas, ou seja, que torne a relação molar da mistura anidra entre o próximas a 1. As Figuras 5 a 6 mostram os difratogramas de raios X das pastas submetidas a cura por imersão em água a 22°C por 28 dias.

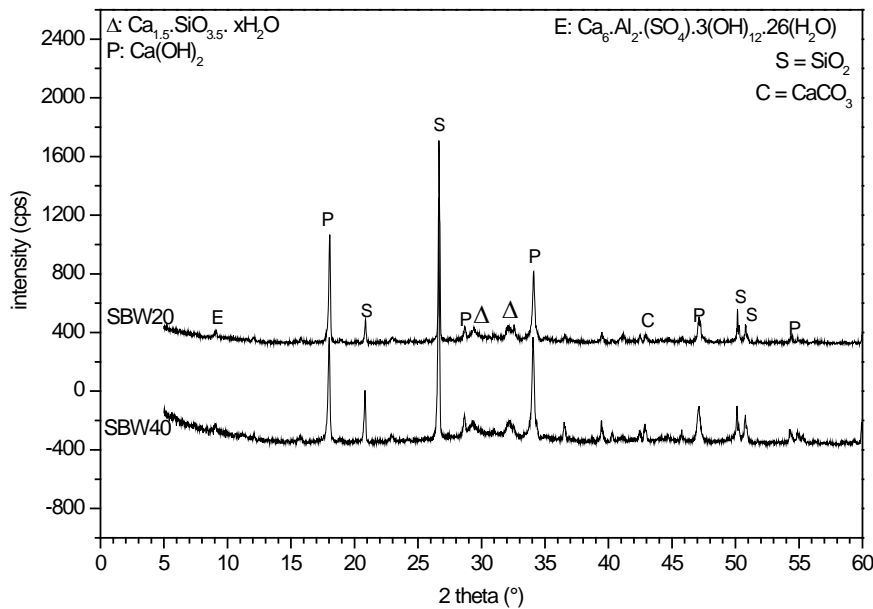


Figura 5. DRX das pastas RBC20 e RBC 40 após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias.

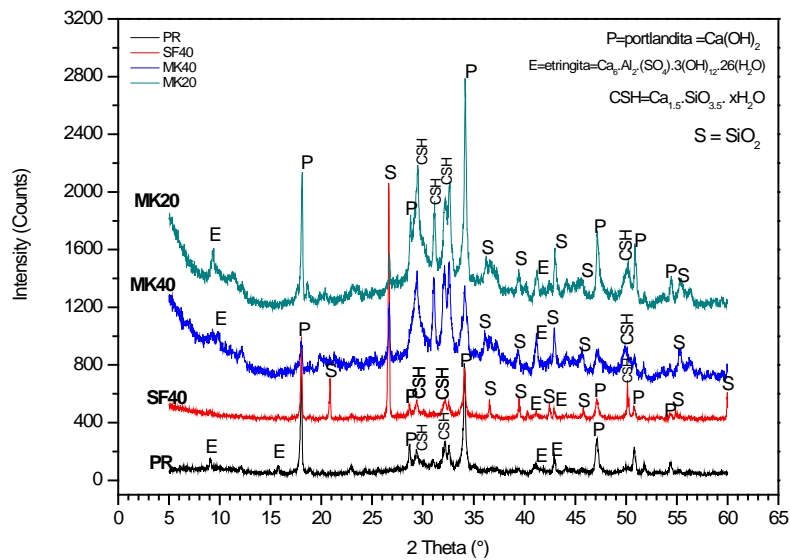


Figura 6. DRX das pastas MK20, MK40, SF40 e PR após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias.

Quando a relação CaO/SiO_2 ou $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ é acima de 1 e as pastas são submetidas a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa, ocorre a formação de silicatos de cálcio ricos em cálcio, como o $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, que são fases silicatos de cálcio com relação Ca/Si de 2,5 e 2,0, respectivamente, como pode ser observado nos difratogramas de raios X das pasta PR, RBC20, MK20 e SF15 que são apresentados nas Figuras 5 e 6.

A acentuada diminuição da resistência à compressão verificada nas pastas PR, P20CBC, M20 e SF15, com o aumento da temperatura está relacionado com a conversão do silicato de cálcio hidratado do tipo $\text{Ca}_{1,5}\cdot\text{SiO}_{3,5}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, encontrado nas pastas hidratadas a baixa temperatura,

que apresenta relação cálcio/silica de 1,5 em Calcium Chondrodite ($\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$) e $\text{Ca}_2\cdot\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ que são fases ricas em cálcio, com relação Ca/Si de 2,5 e 2,0, respectivamente, como pode ser observado no difratograma de raios X das pastas de referência (PR) e pasta com adição de 20% de cinza de biomassa e 15% de SF.

A xenotlita e a tobermorita são tipos de silicato hidratado com relação cálcio/silica de 1,0 e 0,83, respectivamente, formados quando a relação $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ é próximo a 1 e a temperatura imposta a pasta foi de 280°C , estes fatos foram verificados por difração de raios X, como mostram as Figuras 7 e 8.

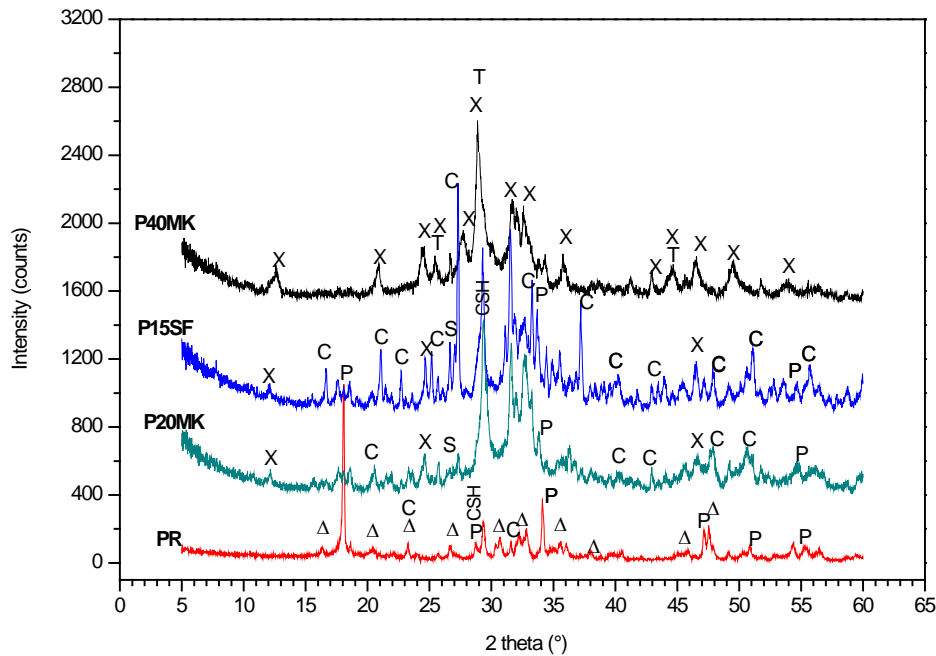


Figura 7. DRX das pastas MK20, MK40, SF15 e PR após cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa. X=xenotlita= $\text{Ca}_6\cdot\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot(\text{OH})_2$, T= tobermorite= $\text{Ca}_5\cdot\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot(\text{OH})_2$, C=Calcium silicate hydrate= $\text{Ca}_2\cdot\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\Delta=\text{Ca}_5\cdot(\text{SiO}_4)_2\cdot(\text{OH}_2)$, S= SiO_2 .

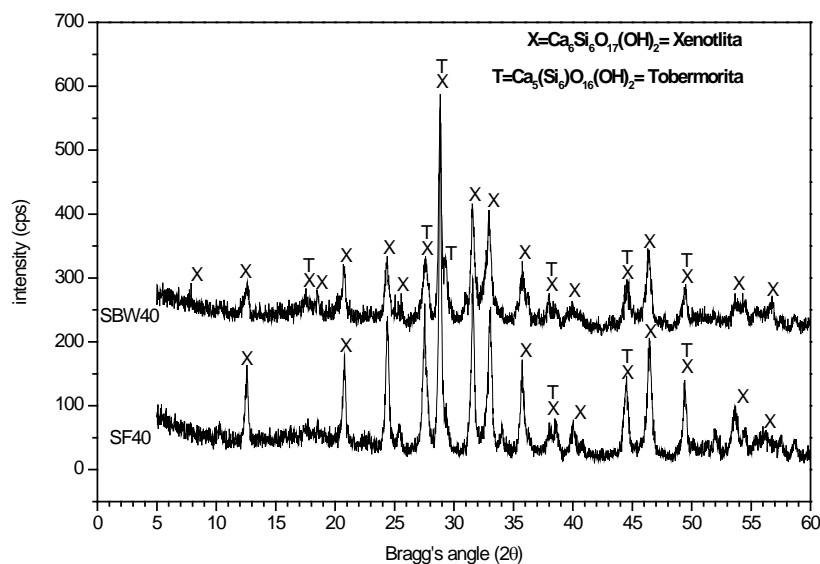


Figura 8. DRX das pastas RBC40 e SF40 cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa.

Quando a mistura anidra apresenta relações CaO/SiO_2 ou $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ iguais ou próximas a 1, ocorre a conversão dos silicatos de cálcio hidratado $\text{Ca}_{1,5}\cdot\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (C-S-H pouco cristalino) em fases ricas em sílica como os silicatos de cálcio hidratados do tipo xenotlite ($\text{Ca}_6\cdot\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot(\text{OH})_2$) e tobermorite ($\text{Ca}_5\cdot\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot(\text{OH})_2$), como mostra as figuras 7 e 8. Estes silicatos de cálcio hidratado são cristalinos, sendo formados apenas quando a relação óxido de cálcio/dióxido de silício (CaO/SiO_2) da pasta anidra é igual ou próximo a 1,0 e a temperatura de hidratação é acima de 110°C , sendo estes produtos hidratados responsáveis pela manutenção das resistências à compressão em níveis aceitáveis.

5 CONCLUSÕES

A temperatura de 280°C e a pressão de 17.2 MPa provocou uma diminuição na resistência à compressão (retrogressão) de todas as pastas cimentícias.

As pastas cimentícias que sofreram menores reduções na resistência à compressão foram as pastas com adição 40% de metacaulim, 40% de resíduo da biomassa da cana de açúcar e 40% de sílica flúor.

A manutenção da resistência à compressão nas pastas com 40% de RBC, 40% de SF e 20% e 40% de metacaulim, quando submetidas a temperatura de 280°C e a pressão de 17.2 MPa, está associada a formação das fases xenotlite e tobermorite.

A redução da relação CaO/SiO_2 ou $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ a valores abaixo de 1,5, associado a reatividade dos aditivos minerais proporcionaram a formação de fases xenotlite e tobermorite que são capazes de evitar a redução da resistência à compressão.

A metacaulim por ser um material que apresenta amorficidade e alguns picos de cristalinidade é mais eficiente no combate a retrogressão mesmo com teores mais baixos de adição (20%).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, M. A. S., MARTINELLI, A. E., Dulce, M. M. (2011). Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. *Materials Science and Engineering A* 529, 49– 54.

API, AMERICAN PETROLLEUM INSTITUTE. API SPEC 10: API SPEC 10A – Specifications for cements and materials for well cementing, 2000(a).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Potland destinado a cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de Ensaio: NBR 9831. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

BLACK, L., GARBEV, K., STEMMERMANN, P., HALLAM, K. R., ALLEN, G. C. (2003). Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 33 , 899– 91.

- COELHO, L. C., MENDES, R. B., ALVES, J. L., D'ALMEIDA, A. R., CAMPOS, G. (2002). Estudo paramétrico do comportamento termomecânico da bainha de cimento em poços submetidos à injeção de vapor. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás., (pp. 1-6). Rio de Janeiro.
- EILERS, L. H., e E. B. NELSON. "Effect of silica particle size on degradation of silica estabilized Portland cement." Society Petroleum Engineers (SPE 7875), 1979: 137-145.
- GANESAN, K., K. RAJEGOPAL, e K. THANGAVEL. "Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material." Cement and concrete composites, 29, 2007: 515-524.
- LUKE, K. (2004). Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. Cem. Concr. Res. 34 , 1725–1732.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. K. (2008). Concreto: Microestrutura, propriedades e Materiais. São Paulo: Ibracon.
- MICHAUX, M., NELSON, E. B., VIDICK., B. (1990). Chemistry and Characterization of Portland Cement, Chapt 2. In: E. B. Nelson, Well cementing. Houston: Schlumberger Educational Services.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2007. <http://www.agricultura.gov.br> (acesso em 30 de Maio de 2008).
- NELSON, E. (1990). Well Cementing, first ed. Texas: Schlumberger Educational Service.
- SMITH, D. K. "Silica flour - Mechanism for improving cementing composition for high-temperature well conditions." Petrol Eng 52, 1980: 43-48.
- SWAMY, R. N., e N. P. BARBOSA. Desenvolvimento de concretos duráveis e resistentes através do uso de cinzas volantes e escória de alto forno moída. Engenharia Civil, UFPB, João Pessoa: UFPB, 1998.
- TAYLOR, H. F. (1990). Cement Chemistry. London: Academic Press.