

Tese de Doutorado

Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a tubos metálicos após ciclagem térmica

Jair Joventino de Freitas

Natal, julho de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

***Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a
tubos metálicos após ciclagem térmica***

Tese submetida UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN
como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia
Mecânica

JAIR JOVENTINO DE FREITAS

Orientador: Prof. Antonio Eduardo Martinelli

Natal, Julho de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a
tubos metálicos após ciclagem térmica

JAIR JOVENTINO DE FREITAS

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

APROVADA POR:

Prof. Antonio Eduardo Martinelli (UFRN, DEMat)
(Orientador)

Prof. Rubens Maribondo do Nascimento (UFRN, DEMat)

Prof. Wanderson Santana da Silva (DEMat-UFRN)

Prof. Aloísio Nelmo Klein (UFSC, examinador externo)

Prof. Ulisses Targino Bezerra (IFPB, examinador externo)

*Dedico este trabalho
primeiramente a Deus, porque
Ele diz: **os teus inimigos, que
se levantarem contra ti;
por um caminho sairão contra ti,
mas por sete caminhos
fugirão da tua presença.***

*Dedico este trabalho também a
minha Mãe Raimunda que sem
ela eu não estaria aqui e que
sempre apoiou em todos os
momentos da minha vida.*

*Mas os que esperam no Senhor
renovarão as suas forças,
subirão com asas como águias,
correrão e não se cansarão,
caminharão e não se fatigarão.*
Isaias 40:31

*Bem-aventurado o homem que
não anda segundo o conselho
dos ímpios... Pois será como a
árvore plantada junto às
correntes de águas, a qual dá o
seu fruto na estação própria, e
cuja folha não cai; e tudo
quanto fizer prosperará.*
Salmo 1: 1-3

Agradecimentos

- ✚ Primeiramente a Deus, pois a minha vida a Ele pertence, e tudo que tenho adquirido e conseguido, dedico a Ele. Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.
- ✚ À minha mãe D. Raimunda Ferreira Neves de Freitas por estar sempre ao meu lado nos momentos bons e difíceis, e ter feito de tudo por mim, o possível e o impossível, e ao meu pai Silvino Joventino de Freitas (in memoriam) por sempre apoiar e incentivar os meus estudos.
- ✚ Ao professor Antonio Eduardo Martinelli, pela importantíssima orientação e paciência por me suportar durante esses períodos de mestrado e doutorado. Não tenho nem palavras pra definir o quanto sou grato pelo que o Prof. Martinelli fez por mim.
- ✚ À ANP pelo apoio financeiro, pois sem este seria mais difícil obter o sucesso neste trabalho.
- ✚ Aos amigos de laboratório que de uma forma ou de outra contribuíram nesse trabalho.
- ✚ Ao laboratório de Cimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- ✚ Ao PPGEM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA da UFRN.
- ✚ Ao professor José Daniel pelas ricas informações que foram acrescentadas a esse estudo.
- ✚ Ao Professor Júlio Freitas pelo companherismo, pela amizade e as informações importantes somadas a esse trabalho.
- ✚ Aos Professores Rubens Maribondo do Nascimento, Aloísio Nelmo Klein e Wanderson Santana da Silva Pelas contruibuições que certamente foram acrescentadas a este trabalho.

ÍNDICE

	Lista de Figuras	
	Lista de Tabelas	
	Resumo	
	Abstract	
1	INTRODUÇÃO	20
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS E ESTADO DA ARTE	26
2.1	CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	26
2.1.1	Histórico da Cimentação dos Poços	26
2.1.2	A Cimentação	27
2.1.2.1	Problemas referentes à cimentação de poços de petróleo	32
2.1.2.2	A importância do processo	34
2.1.2.2.1	Cimentação primária	35
2.1.2.2.1.2	Cimentação secundária	36
2.1.3	Características das Pastas de Cimento e Materiais Componentes	37
2.1.3.1	Esforços a que a Pasta Esta Submetida	38
2.1.3.2	O Cimento	39
2.1.3.2.1	Hidratação do cimento	40
2.1.3.2.2	Hidratação dos constituintes do cimento	41
2.2	INJEÇÃO DE VAPOR	45
2.2.1	A Injeção de Vapor e a Cimentação	51
2.3	ADERÊNCIA	63
2.3.1	Tipos de Aderência	64
2.3.1.1	Aderência por Adesão	64
2.3.1.2	Aderência por Atrito	65
2.3.1.3	Aderência Mecânica	66
2.3.2	Tensão de Aderência	67
2.3.3	Fatores que Influenciam a Aderência do Cimento	68
2.3.3.1	Relação água/cimento	68
2.3.3.2	Idade de Carga	68

2.3.3.3	Resistência Mecânica do Cimento	69
2.3.3.4	Diâmetro da Barra	71
2.3.3.5	Estado Superficial das Barras	72
2.4	ADIÇÕES POLIMÉRICAS AO CIMENTO	72
2.4.1	Química dos Poliuretanos	75
2.4.1.1	Adições de Poliuretana em Dispersão Aquosa	78
2.4.1.2	Emulsionante Interno	82
2.4.2	Borracha Triturada	86
2.4.2.1	Reciclagem e Reutilização de Pneus	87
2.4.2.1.1	Reciclagem química	88
2.4.2.1.2	Queima direta	88
2.4.2.1.3	Recauchutagem	89
2.4.2.1.4	Reutilização do pneu moído	89
2.4.2.2	Reutilização de Pneus Usados em Materiais a Base de Cimento	90
2.4.2.3	A Borracha Utilizada em Pneus (SBR)	93
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	95
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND	106
3.2	DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA À ADERÊNCIA NA INTERFACE REVESTIMENTO METÁLICO-BAINHA DE CIMENTO.	108
3.2.1	Objetivo	108
3.2.2	Aparelhagem e Equipamentos	109
3.2.2.1	Outros equipamentos e materiais	109
3.2.2.2	Moldes	109
3.2.3	Procedimento	110
3.2.3.1	Preparação dos moldes	110
3.2.3.2	Preparação das pastas e dos corpos-de-prova	111
3.2.3.3	Medição dos corpos-de-prova	112
3.2.3.4	Aquecimento dos corpos-de-prova	112
3.3	ENSAIOS DE ADERÊNCIA	113
3.4	RESULTADOS	115
3.4.1	Resistência Individual	115

3.4.2	Resistência Média	115
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
5	CONCLUSÕES	161
	REFERÊNCIAS	163
	APÊNDICE	173

Lista de Figuras

Figura 1.1	Métodos de recuperação secundária	22
Figura. 2.1	Desenhos Esquemáticos (a) Revestimentos em um Poço de Petróleo, (b) Cimentação no Anular	28
Figura 2.2	Caminhos potenciais de vazamento existente ao longo de um poço: (trajetos a e b) entre o cimento e o revestimento, (c) através do cimento, (d) através do revestimento, (e) com as fraturas, e (f) entre o cimento e a formação	34
Figura 2.3	Cinética de Hidratação dos minerais puros (C_3A com e sem adição de gipsita) na Temperatura Ambiente	42
Figura 2.4	Esquema da Injeção Cíclica de Vapor	47
Figura 2.5	Injeção Contínua de Vapor	48
Figura 2.6	Variação da força e do deslocamento em função das concentrações de polímero em compósito cimentante.	55
Figura 2.7	Curvas de resistência obtidas nos ensaios com ciclagem térmica sem Polímero: (a) a 100 °C, (b) a 150 °C, (c) 200 °C e (d) Comparação das curvas sem ciclagem térmica e as curvas (a), (b) e (c)	56
Figura 2.8	Comparação das porcentagens de polímero com as temperaturas de ensaio	57
Figura 2.9	Interface revestimento metálico – bainha de cimento contendo polímero	59
Figura 2.10	Tubos de aço sem tratamento superficial	60
Figura 2.11	Tubos de aço lixados na longitudinal	61
Figura 2.12	Tubos lixados na transversal	62
Figura 2.13	Tubos hidrojateados	63
Figura 2.14	Aderência por adesão	65
Figura 2.15	Aderência por atrito	65

Figura 2.16	Aderência mecânica em barras nervuradas	66
Figura 2.17	Tensão de aderência	67
Figura 2.18	Tensões principais no ensaio de arrancamento padrão	70
Figura 2.19	Comportamento da resistência de aderência e do deslizamento nos ensaios de arrancamento	70
Figura 2.20	Reação genérica de formação de um poliuretano.	76
Figura 2.21	Modelo Simplificado da Formação da Co-matriz Cimento-Polímero	79
Figura 2.22	Modelo do Mecanismo de Modificação em Sistemas Cimento/Polímero	80
Figura 2.23	Diagrama esquemático das micelas formadas por (a) poliuretanos catiônicos e (b) poliuretanos aniônicos em água	82
Figura 2.24	Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniônico, (B) catiônico e (C) não iônico.	83
Figura 2.25	Estrutura molecular do DMPA	84
Figura 2.26	Estrutura molecular do DMBA	84
Figura 2.27	Estrutura molecular do AAS.	84
Figura 2.28	Estrutura molecular da NMDEA	85
Figura 2.29	Estrutura molecular da TETHA.	85
Figura 2.30	Estrutura molecular do óxido de polietileno.	85
Figura 2.31	Concreto com 10% de borracha de 0.4 mm sem tratamento superficial. Grande incidência de bolhas de ar	91
Figura 2.32	Concreto com 10% de borracha de 0.42 mm com tratamento superficial. Grande incidência de bolhas de ar	91
Figura 3.1	Esquema do corpo de prova para ensaio por cisalhamento	96
Figura 3.2	Detalhes do corpo de prova para ensaio por cisalhamento	96
Figura 3.3	Vista da em detalhe da base vazada para ensaio por cisalhamento	97

Figura 3.4	Corpo de prova sobre base vazada para ensaio	98
Figura 3.5	Moldes utilizados para os ensaios de aderência	98
Figura 3.6	Moldes utilizados para os ensaios de aderência	99
Figura 3.7	Tubo de aço utilizado como revestimento no ensaio de aderência	99
Figura 3.8	Tubo de aço envolvido pela bainha de cimento.	100
Figura 3.9	(a) vista lateral do corpo-de-prova, (b) vista superior do corpo-de-prova.	101
Figura 3.10	Cortes dos tubos externos e internos	101
Figura 3.11	Esquema do corpo-de-prova	102
Figura 3.12	Vista em detalhe da base vazada	103
Figura 3.13	Esquema do Molde com o CAP.	104
Figura 3.14	Molde de aço definido para os ensaios de aderência com aquecimento	104
Figura 3.15	Forno de aquecimento elétrico	105
Figura 3.16	Misturador de palheta Chandler modelo 80-60 com controlador de velocidade	112
Figura 3.17	Máquina de ensaio uniaxial Shimadzu AG-I.	113
Figura 3.18	Corpo de prova sobre base vazada para ensaio.	114
Figura 4.1a	Pasta de cimento padrão, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura	116
Figura 4.1b	Pasta de cimento padrão, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura	117
Figura 4.2	Microscopia óptica da pasta padrão, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura	118
Figura 4.3	Microscopia óptica da pasta padrão, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura	118
Figura 4.4	Interface revestimento metálico-bainha de cimento na pasta padrão e presença de vazio (água e cimento).	119
Figura 4.5	Vazios nas pastas padrão (água e cimento)	119
Figura 4.6a	Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.	120

Figura 4.6b	Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.	120
Figura 4.7	Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de borracha triturada com 14 dias de cura	121
Figura 4.8	Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de borracha triturada com 28 dias de cura.	121
Figura 4.9	Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de borracha triturada 14 dias de cura.	122
Figura 4.10	Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de borracha triturada 28 dias de cura.	122
Figura 4.11a	Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.	123
Figura 4.11b	Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.	123
Figura 4.12	Micrografia óptica da pasta com adição de 10% de borracha triturada com 14 dias de cura.	124
Figura 4.13	Micrografia óptica da pasta com adição de 10% de borracha triturada com 28 dias de cura.	124
Figura 4.14	Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 10% de borracha triturada 14 dias de cura.	125
Figura 4.15	Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 10% de borracha triturada 28 dias de cura.	125
Figura 4.16a	Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.	126
Figura 4.16b	Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.	127
Figura 4.17	Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de Poliuretana com 14 dias de cura.	127

Figura 4.18	Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de Poliuretana com 28 dias de cura.	128
Figura 4.20	Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de poliuretana 28 dias de cura.	129
Figura 4.21a	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura	129
Figura 4.21b	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.	130
Figura 4.22	Microscopia óptica da pasta com adição de 10% de PU, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura	131
Figura 4.23	Microscopia óptica da pasta com adição de 10% de PU, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura	131
Figura 4.24	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, 14 dias de cura.	132
Figura 4.25	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, 28 dias de cura.	132
Figura 4.26a	Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.	133
Figura 4.26b	Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura	133
Figura 4.27	Microscopia óptica da pasta com adição de 15% de PU, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura	134
Figura 4.28	Microscopia óptica da pasta com adição de 15% de PU, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura	134
Figura 4.29	Imagem da interface revestimento – bainha de cimento.	135
Figura 4.30a	Pasta de cimento padrão, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	136
Figura 4.30b	Pasta de cimento padrão, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	137
Figura 4.31	Imagem da interface revestimento metálico bainha de cimento da pasta padrão após ciclagem térmica.	137
Figura 4.32	Vazios na pasta padrão após ciclagem térmica.	138
Figura 4.33a	Pasta de cimento com adição de 5% de borracha	138

	triturada, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	
Figura 4.33b	Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	139
Figura 4.34a	Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	139
Figura 4.34b	Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	140
Figura 4.35	Borracha triturada na parte interna da bainha cimentante.	140
Figura 4.36a	Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	141
Figura 4.36b	Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	142
Figura 4.37a	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	143
Figura 4.37b	Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	143
Figura 4.38	Interface revestimento metálico – bainha de cimento após ciclagem térmica	144
Figura 4.39a	Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretana, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.	145
Figura 4.39b	Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretana, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.	145
Figura 4.40	Resumo dos resultados dos ensaios de aderência com e sem ciclgagem térmica.	146
Figura 4.41	Comparação das perdas de aderência dos ensaios sem e com ciclagem térmica.	148
Figura 4.42	Comparação do deslocamento no ponto máximo de força dos ensaios de aderência.	150
Figura 4.43	Energia de ruptura dos ensaios de aderência.	151
Figura 4.44	Área utilizada para o cálculo da energia de ruptura	152
Figura 4.45	Temperaturas de fundo de poço que foram corrigidas pela solução das integrais exponenciais (■) e não	154

corrigidas (●) das bacias estudadas. Pelos mínimos quadrados produziu um gradiente geotérmico de $(28,3 \pm 1,6) \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{Cm}^{-1}$, $R^2 = 0,84$, para as temperaturas corrigidas (linha interrompida) é de $(22,9 \pm 1,5) \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{Cm}^{-1}$, $R^2 = 0,74$, para não corrigidas (linha cheia) [CAVALCANTE, 2004].

- Figura 4.46** Microestrutura do cimento hidratado. 1 - C-S-H; 2 - Ca(OH)_2 (Portlandita) e 3 - vazio capilar 157
- Figura 4.47** Proporção aproximada em porcentagem de massa em função do tempo de hidratação 158
- Figura 4.48** Variação da Tg em função do percentual de epoxidação para as diferentes borrachas. Os valores de Tg foram determinados com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Nomenclatura Química do Cimento	44
Tabela 2.2	Composição Mineralógica do Clínquer do Cimento Portland	44
Tabela 2.3	Resistência média dos ensaios de aderência para as cinco situações de porcentagem de Polímero	55
Tabela 2.4	Tensões de cisalhamento dos ensaios de aderência com ciclagens térmicas	58
Tabela 2.5	Resumo dos resultados obtidos	60
Tabela 2.6	Principais reações do grupo isocianato	77
Tabela 2.7	Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iônicos	85
Tabela 2.8	Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes não iônicos	86
Tabela 3.1	Ensaio físicos e específicos para o cimento Portland especial	106
Tabela 3.2	Ensaio químicos de cimento Portland especial e especificação para cimento classe G e Portland especial	107
Tabela 3.3	Características e propriedades da Poliuretana em dispersão aquosa	108
Tabela 4.1	Resumo dos resultados com e sem ciclagem térmica	147
Tabela 4.2	Comparativo das perdas de aderência entre as pastas com aplicação da ciclagem térmica.	149
Tabela 4.3	Análise da flutuação da tensão de cisalhamento dos gráficos em função do tempo de cura	153
Tabela 4.4	Análise da flutuação da tensão de cisalhamento dos gráficos em função das faixas de tensão	154

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS
ACI	do francês AUDIT COMMITTEE INSTITUTE – INSTITUTO COMITE DE AUDITORIA.
ANP	AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO
API	do inglês AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – INSTITUTO AMERICANO DE PETROLEO
ASTM	do inglês AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – SOCIEDADE AMERICANA PARA ENSAIOS E MATERIAIS
BSW	Do inglês Basic Sediments and Water - vazão de (água + sedimentos) / vazão de (óleo + água + sedimentos)
C ₂ S	SILICATO BICALCICO
C ₃ A	ALUMINATO TRICALCICO
C ₃ S	SILICATO TRICALCICO
C ₄ AF	TETRACALCIO ALUMINOFERRITA
CEB	COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON
CPP	CIMENTO ESPECIAL PARA POCOS DE PETROLEO
EOR	do inglês <i>Enhanced Oil Recovery</i> - Métodos Avançados de Recuperação
ISO	INTERNATIONAL ORGANISATION STANDARTISATION
LABCIM	LABORATORIO DE CIMENTOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.
lb/gal	Libra por Galão (Unidade de massa específica)
PETROBRAS	PETRÓLEO BRASILEIRO S/A
PRFV	PLÁSTICO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO
PSIA	do inglês <i>pounds per square inch absolute</i> – libras por polegada quadrada absoluta (inclui a pressão atmosférica)
PU	POLIURETANA
PUD	DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANA
PVC	CLORETO DE POLIVINILA
SI	SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

RPM	ROTAÇÕES POR MINUTO
RAC	RELAÇÃO ÁGUA CIMENTO
RAO	RELAÇÃO ÁGUA ÓLEO
RGO	RELAÇÃO GÁS OLEO
SBR	BORRACHA DE BUTADIENO ESTIRENO
Tg	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA

Resumo

Atualmente, os métodos com maior índice de sucesso de recuperação de óleos pesados são os térmicos, principalmente a injeção de vapor. Este método de recuperação coloca a interface entre o revestimento metálico e a bainha de cimento em ciclagem térmica, que devido à diferença de coeficientes de expansão entre os dois materiais pode provocar o surgimento de trincas, possibilitando a passagem de fluidos pela bainha de cimento. Isto ocasiona sérios riscos sócio-econômicos e ambientais. Para minimizar este problema, foi realizado um estudo que consiste em mensurar a resistência ao cisalhamento entre um tubo de aço e uma bainha de cimento. Ao material cimentante foram adicionados polímeros, como poliuretana e borracha reciclada triturada de pneus. A adição de polímeros visa melhorar a plasticidade do material cimentante e, assim, aumentar a aderência da pasta endurecida sobre o revestimento, bem como a energia de ruptura do conjunto. Diante disso, a meta principal desse estudo foi avaliar a aderência de compósitos cimentantes para poços de petróleo com revestimentos metálicos após ciclagens térmicas, simulando as condições de variação de temperatura a que poços de petróleo são submetidos durante a recuperação de óleos pesados por métodos térmicos. Observou-se que com a adição de poliuretana houve uma melhoria significativa da aderência da interface revestimento metálica - bainha de cimento com relação à pasta padrão, sem polímeros. Os melhores resultados obtidos foram com pastas contendo 10% de poliuretana, que apresentaram aumento de mais de 100% na resistência ao cisalhamento, em relação à pasta padrão. A adição de poliuretana à pasta de cimento contribui de forma significativa para reduzir o dano causado pela ciclagem térmica a bainhas de cimento, melhorando a segurança e as condições de produção de poços de petróleo sujeitos à recuperação secundária por métodos térmicos.

Palavras-chave: compósitos cimentantes, revestimento de poços, aderência, poliuretana.

Abstract

Thermal recovery methods, especially steam injection, have been used to produce heavy oils. However, these methods imply that the metallic casing-cement sheath interface is submitted to thermal cycling. As a consequence, cracking may develop due to the thermal expansion mismatch of such materials, which allows the flow of oil and gas through the cement sheath, with environmental and economical consequences. It is therefore important to anticipate interfacial discontinuities that may arise upon Thermal recovery. The present study reports a simple alternative method to measure the shear strength of casing-sheath interfaces using push-through geometry, applied to polymer-containing hardened cement slurries. Polyurethane and recycled tire rubber were added to Portland-bases slurries to improve the fracture energy of intrinsically brittle cement. Samples consisting of metallic casing sections surrounded by hardened polymer-cement composites were prepared and mechanically tested. The effect of thermal cycles was investigated to simulate temperature conditions encountered in steam injection recovery. The results showed that the addition of polyurethane significantly improved the shear strength of the casing-sheath interface. The strength values obtained adding 10% BWOC of polyurethane to a Portland-base slurry more than doubled with respect to that of polyurethane-free slurries. Therefore, the use of polyurethane significantly contributes to reduce the damage caused by thermal cycling to cement sheath, improving the safety conditions of oil wells and the recovery of heavy oils.

Keywords: cementing composites, oilwell casing, adherence, polyurethane.

INTRODUÇÃO

A produção de petróleo ocorre inicialmente de forma espontânea através da pressão interna impelida pelos gases. No entanto, este método chamado de recuperação primária, permite apenas que, em média, 25% do petróleo existente em jazidas sejam extraídos. Este fator pode ser aumentado utilizando técnicas especiais, chamadas de recuperação secundária e terciária. O método secundário de recuperação consiste na perfuração de um outro poço através do qual é injetado um fluido para provocar um deslocamento uniforme do tipo pistão em relação à fase óleo.

Devido às diferentes características existentes entre os fluidos presentes no reservatório, após um determinado tempo a produção do óleo volta a cair e inicia-se a produção do próprio fluido injetado, restando ainda muito a ser recuperado. A partir daí utiliza-se um método terciário de recuperação, podendo ser, por exemplo, injeção de água com produtos químicos ou injeção de vapor. Este procedimento provoca alterações nas características do petróleo permitindo um aumento no fator de recuperação do reservatório.

Na recuperação de óleos pesados, as baixas taxas resultantes dos processos convencionais de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente à alta viscosidade do óleo do reservatório e às elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Essas duas situações definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação e são o ponto de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado [THOMAS, 2004].

É exatamente no primeiro método citado acima que se concentra o contexto desse trabalho. Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, caso de reservatórios existentes na região Nordeste do Brasil, a utilização de um processo convencional de extração resulta em baixos fatores de recuperação. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que

o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido e por consequência em recuperação normalmente muito baixa.

A constatação de que, ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade substancialmente reduzida foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos. O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação de petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando em diversos tipos de métodos que se tem atualmente.

Há dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. Em um deles o calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se de um fluido. É chamado de injeção de fluidos aquecidos. No outro grupo, o calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir de combustão de parte do óleo ali existente. Este segundo processo é chamado combustão *in situ*.

Na injeção de fluidos aquecidos utiliza-se a água como meio para transportar o calor da superfície até o reservatório. A água é normalmente injetada na forma de vapor (Figura 1.1), mas pode também ser injetada em temperatura elevada, porém, ainda no estado líquido. Têm-se, portanto, dois tipos de processos, a Injeção de Vapor e a Injeção de Água Quente [THOMAS, 2004].

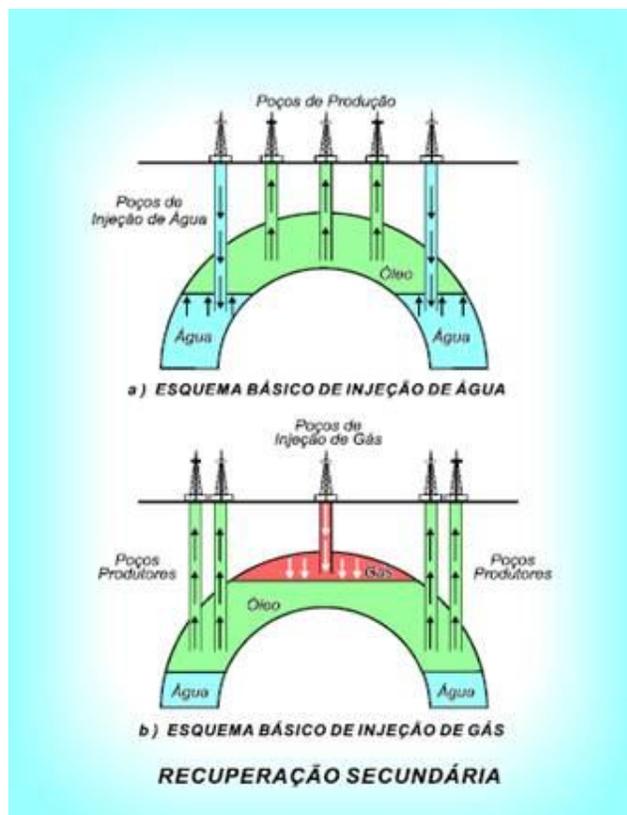


Figura 1.1 – Métodos de recuperação secundária [GALVÃO, 2008]

Estima-se que no Nordeste brasileiro, a reserva petrolífera existente possua cerca de 238 milhões de m^3 de óleo viscoso ($1 m^3$ de petróleo = 6,289941 barris de petróleo). Atualmente, o método de injeção de vapor é o que mais contribui para um aumento do fator de recuperação de óleo e, portanto é o mais utilizado. Esse método de recuperação coloca a interface revestimento metálico – bainha de cimento sobre ciclagens térmicas o que pode vir a acarretar vários problemas nessa interface.

A freqüência de operações de cimentação corretiva verificadas atualmente, principalmente na região Nordeste, em poços sujeitos à injeção de vapor, pode ser diminuída pela escolha de materiais cimentantes com melhores propriedades termomecânicas que pastas à base unicamente de cimento Portland e boa aderência mecânica entre o revestimento metálico e a bainha de cimento de poços de petróleo. A boa aderência entre metal e material cimentício mantém a capacidade de isolamento das diferentes zonas atingidas pelo poço, contribuindo

significativamente com a segurança do poço, reduzindo o risco de impactos ambientais e aumentando a produtividade do poço.

O que também pode contribuir para a diminuição da aderência entre a cimentação e o revestimento metálico é a fragilidade do próprio cimento, que em combinação com a ciclagem térmica causa a formação de trincas devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica volumétrico do cimento e do revestimento metálico. A diminuição da aderência pode ser solucionado com a utilização de compósitos cimentantes alternativos à base de Portland/polímeros como Portland/Poliuretana e Portland/borracha reciclada.

Nos ensaios promovidos por Freitas (2007) foi utilizado como adição nas pastas de cimento a Poliuretana (PU) nas porcentagens de 5, 10, 15, 20 e 25%. Com a aplicação da ciclagem térmica somente foram utilizados adições de PU nas porcentagens de 5, 10 e 15%, pois as pastas com adição de 20 e 25% de PU promoverem baixas tensões de cisalhamento entre o aço e o cimento nos ensaios sem ciclagem térmica. Nesse mesmo estudo, também foram analisados o comportamento da aderência entre o aço e o cimento quando estes foram ensaiados em altas temperaturas. Tanto os ensaios com ciclagem térmica quanto os ensaios feitos em alta temperatura, foram estudadas as temperaturas de 100, 150 e 200 °C.

Os ensaios promovidos nesse estudo limitaram-se a 24 horas de cura antes do ensaio. O tempo de ciclo térmico era de 30 minutos.

O principal objeto de Freitas (2007) foi a validação de uma metodologia de ensaio mecânico de compressão do tipo *push-through*, para avaliação da aderência de cimentos para poços de petróleo sobre revestimentos metálicos. Essa metodologia foi proposta como método de avaliação de pastas cimentantes alternativas, desenvolvidas em função de diferentes condições de poço e métodos avançados de recuperação de óleos.

2 Objetivo

Resultados preliminares indicam que a geometria de corpos-de-prova aplicada à metodologia de ensaio mecânico por cisalhamento em máquina de ensaios uniaxial estática pode ser utilizada para determinar a resistência de interfaces entre materiais cimentantes e revestimentos metálicos, como estimativa de sua aderência. Contudo, o estudo realizado até o presente momento limitou-se a uma sequência experimental de ensaios para a validação do método de determinação de aderência. O emprego de materiais cimentantes em poços de petróleo requer um estudo do comportamento do material em condições experimentais mais próximas da realidade de campo, incluindo longos períodos de ciclagem térmica em cimentos curados por tempos iguais ou superiores a 14 dias. Além disso, é necessário estudar o método de fratura e propagação de trincas em compósitos cimentantes submetidos a condições que simulem ciclos de injeção de vapor e ensaios de aderência. Assim, a meta principal deste trabalho é o estudo da aderência com a utilização de compósitos cimentantes para poços de petróleo sobre revestimentos metálicos com aplicação de ciclagens térmicas simulando, assim, de forma adequada as diferentes condições de poço e métodos avançados de recuperação de óleos pesados. Um estudo que permita avaliar a aderência entre compósitos cimentantes e revestimento, assim como caracterizar o comportamento termo-mecânico dos cimentos em contato com o revestimento. Por fim, deve-se realizar a análise fratográfica das interfaces ensaiadas sob diferentes condições de temperatura e carregamento. Para tal, serão desenvolvidas as seguintes etapas:

1. Promover um estudo detalhado da aderência por meio de ensaios de aderência com diferentes tipos de compósitos cimentantes contendo polímeros (poliuretana e borracha triturada reciclada de pneus) dispersos em cimento Portland com aplicação de ciclagens térmicas;
2. Estudar o comportamento termo-mecânico de interfaces submetidas a diferentes temperaturas de ciclagem térmica;
3. Analisar o efeito do tempo de cura do cimento sobre a aderência do sistema em estudo;

4. Estudar a microestrutura das interfaces ensaiadas de revestimento-cimento.

Pretende-se, assim, comprovar que a adição de poliuretana à pasta de cimento contribui de forma significativa para reduzir o dano causado pela ciclagem térmica a bainhas de cimento, melhorando a segurança e as condições de produção de poços de petróleo sujeitos à recuperação secundária por métodos térmicos, melhorando, assim a estabilidade mecânica do poço de petróleo.

CAPÍTULO II

CONCEITOS FUNDAMENTAIS E ESTADO DA ARTE

2.1 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

2.1.1 Histórico da Cimentação dos Poços

A primeira perfuração de um poço de petróleo se deu em 1859, porem, apenas em 1903 utilizou-se a cimentação em um poço, no campo Lompoc, na Califórnia. Na ocasião, esperavam-se 28 dias para o endurecimento do cimento.

Almond Perkins, em 1910, patenteou uma operação de cimentação com dois tampões, um a frente e um atrás da pasta, para evitar sua contaminação durante o deslocamento por água de fluido de perfuração.

No ano de 1918, foi criada a primeira companhia de serviço especializada na cimentação de poços petrolíferos (Companhia Perkins), localizada em Los Angeles. No ano seguinte, foi criada a Companhia de serviço Halliburton, no Norte da Califórnia, que atua até hoje. Halliburton realizou a primeira cimentação fora da Califórnia, em 1920, em Oklahoma, e a pasta de cimento endureceu apos 10 dias.

Em 1922, Erle P. Halliburton patenteou o *jet mixer*, um misturador automático com jatos, ampliando assim as possibilidades operacionais, fato que motivou diversas companhias a passarem a adotar a pratica de cimentar revestimentos.

A partir de 1923, fabricantes americanos e europeus de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo, onde certas propriedades das suas pastas foram sendo trabalhadas ao longo do tempo. Até então, aguardavam-se de 7 a 28 dias para o seu endurecimento, mas com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo paulatinamente reduzido (72 horas ate 1946 e posteriormente de 24 a 36 horas).

No ano de 1926, a Barnsdall Oil Company, introduziu importantes acessórios para a operação de cimentação.

Em 1929, foi criado o primeiro laboratório de cimentação. Nos anos seguintes aprimorou-se a sua técnica em termos de equipamentos e processo.

O primeiro estudo efetivo sobre as técnicas de deslocamento de pasta foi realizado em 1948.

Em 1964, foram introduzidas as pastas de cimento mais pesadas, ou seja, reduziu-se a concentração de água para obter-se um ganho na resistência a compressão.

Atualmente, as pastas podem se manter fluidas por certo tempo, a altas temperaturas e pressões, permitindo seu deslocamento em poços profundos. Logo depois, a pasta endurece rapidamente e as atividades no poço podem ser retomadas apenas 6 a 8 h após.

2.1.2 A Cimentação

A cimentação de poços de petróleo é considerada uma operação crítica, não só durante a perfuração de poços de petróleo, como também por toda a vida do poço. A cimentação denominada primária consiste no bombeio de pasta de cimento para o anular compreendido entre a formação e o tubo de revestimento.

Os principais objetivos da cimentação são: promover isolamento entre diferentes zonas da formação para evitar a migração de fluidos no anular, suportar os tubos de revestimento, e proteger o revestimento da corrosão por fluidos da formação.

Falhas na cimentação podem ocasionar problemas, tais como flambagem e colapso do revestimento devido a concentração de tensões em regiões sem cimento, podendo ocasionar até mesmo a perda do poço. Outro problema gerado por falhas na cimentação é o fluxo pelo anular de fluido ou gás proveniente da formação.

A Figura 2.1 (a) apresenta um desenho esquemático de um poço de petróleo, em que foram perfuradas diversas fases (diferentes diâmetros), descidos diferentes tipos de revestimento que foram posteriormente cimentados e a Figura 2.1 (b)

apresenta um desenho esquemático de uma operação de cimentação, onde o cimento é bombeado pelo interior do revestimento e sobe pelo anular formado entre o revestimento e o poço.

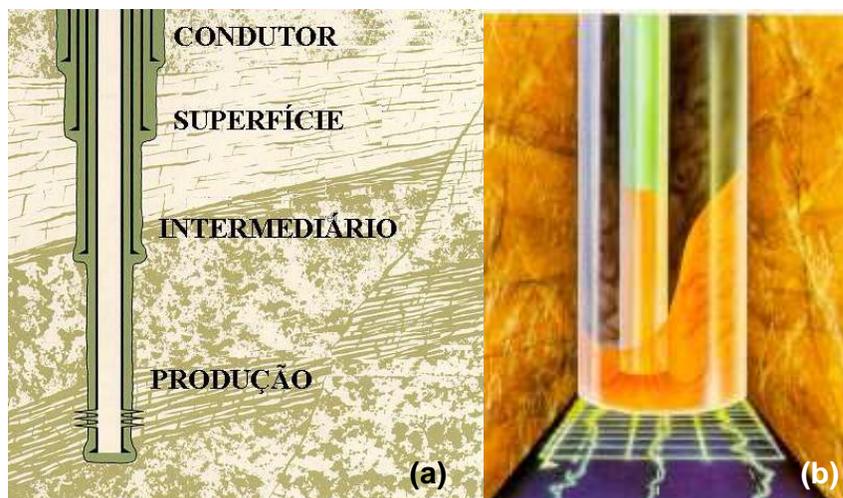


Figura. 2.1 – Desenhos Esquemáticos de (a) Revestimentos em um Poço de Petróleo, (b) Cimentação no Anular [MIRANDA, 2008].

Os revestimentos são classificados como revestimento condutor, de superfície, intermediário e de produção. Suas principais características são descritas a seguir:

O revestimento condutor é o menos extenso dos revestimentos descidos no poço têm como objetivo evitar a erosão das camadas superficiais não consolidadas. No mar ele pode ou não ser cimentado, há casos em que ele é simplesmente cravado no solo, sem a necessidade de se executar a operação de cimentação.

O revestimento de superfície é o segundo revestimento descido no poço. Além de manter a integridade do poço, esse tipo de revestimento previne a contaminação de formações contendo água doce, salmoura, óleo ou gás pelo fluido de perfuração.

O revestimento intermediário pode isolar zonas com pressões anormalmente baixas ou altas, zonas fraturadas e que apresentem perda de circulação.

O revestimento, ou *liner*, de produção é o último a ser descido no poço. Esse revestimento tem como objetivo isolar as diferentes zonas abaixo e acima da(s) zona(s) de interesse, que é a zona de produção.

Apos a descida de cada tipo de revestimento é executada a operação de cimentação. Para se projetar a pasta de cimento específica para cada operação devem-se conhecer os seguintes dados: profundidade vertical e medida, ângulo do poço em função da profundidade, tipo de revestimento (diâmetro externo e interno), diâmetro do poço, temperatura de circulação e estática, pressão de poros e de fratura, tipo de formação e presença ou não de gás na formação.

A pressão de poros e de fratura da formação limita a massa específica que a pasta deve apresentar. A massa específica da pasta deve ser maior do que a pressão correspondente a pressão de poros para impedir a invasão de fluidos da formação para o poço e menor do que a pressão correspondente a pressão de fratura, para evitar a fratura da formação e a conseqüente invasão da pasta para o interior da formação.

Portanto, as propriedades requeridas para uma pasta de cimento no estado fluido e da pasta após sua solidificação dependem dos objetivos e condições de cada operação de cimentação. Para uma determinada operação a pasta de cimento deve [DOWELL SCHLUMBERGER, 1984]:

- ✚ Apresentar massa específica de acordo com os dados de pressão de poros e de fratura da formação;
- ✚ Ser de fácil mistura e de fácil bombeio;
- ✚ Apresentar propriedades reológicas apropriadas não só para deslocar eficientemente o fluido de perfuração presente no poço, que será substituído pela pasta, como também para evitar a fratura da formação pela perda de carga gerada durante o deslocamento da pasta;
- ✚ Ser impermeável ao gás, caso presente;
- ✚ Desenvolver resistência a compressão rapidamente após o término de seu Deslocamento;
- ✚ Desenvolver aderência nas interfaces formação / cimento / revestimento;
- ✚ Apresentar baixa permeabilidade para evitar a migração de fluidos e gás pela pasta solidificada;

- ✚ Apresentar baixo valor de perda de fluido no caso de formação permeável, para evitar a invasão de fluido da pasta para a formação.

Para ajustar as propriedades da pasta de cimento para as condições de cada operação, podem ser utilizadas diferentes classes de aditivos, tais como:

- ✚ Acelerador de pega – utilizado para reduzir o tempo de solidificação da pasta. E geralmente utilizado em operações em baixa temperatura;
- ✚ Retardador de pega – utilizado para retardar a solidificação da pasta de modo a permitir o bombeio de toda a pasta para a profundidade desejada sem que haja solidificação ou viscosificação durante o deslocamento da pasta no poço;
- ✚ Dispersante – utilizado para aumentar a fluidez da pasta;
- ✚ Estentedor – utilizado para reduzir a massa específica da pasta;
- ✚ Adensante – utilizado para aumentar a massa específica da pasta, consiste de material de alto valor de massa específica;
- ✚ Controlador de filtrado – utilizado para reduzir a perda de fluido da pasta de cimento para formações permeáveis;
- ✚ Antiespumante – utilizado para reduzir a formação de espuma nas pastas de cimento.

Algumas pastas de cimento podem ser classificadas em função de suas características ou de aplicações específicas, tais como pastas de cimento tixotrópicas, pastas expansivas, salinas, modificadas por látex, a base de escória de alto-forno e pastas de compacidade otimizada.

Operações de cimentação frente a formações não consolidadas, em zonas de baixa pressão, ou em casos em que é necessário utilizar uma extensa coluna de cimento, onde a pressão exercida pela pasta seria muito alta caso se utilizasse pasta de cimento de massa específica normal ($1,89 \text{ g/cm}^3$ – $15,8 \text{ lb/gal}$) requerem a utilização de pastas de cimento de baixa massa específica. Tradicionalmente para se preparar pastas de baixa massa específica é necessário o uso de aditivos estendedores, que são classificados como:

- ✚ Estendedores por água: consistem de aditivos que permitem a adição de água em excesso a pasta sem ocasionar sedimentação. Argilas são exemplos de estendedores por água.
- ✚ Estendedores por materiais leves: consistem de aditivos de massa específica menor do que a massa específica do cimento. A pasta de cimento torna-se mais leve pela utilização desses aditivos.
- ✚ Estendedores gasosos: consistem de nitrogênio ou ar utilizado no preparo de pasta de cimento gerando a denominada pasta espumada.

Pastas de cimento leves podem ser classificadas em: pasta de cimento espumada, estendida com argilas, estendida com terra diatomácea, pasta de cimento com microesferas e pasta de cimento de distribuição otimizada de partículas, também denominada pasta empacotada ou de compactidade otimizada.

Pastas de cimento espumadas consistem de mistura de nitrogênio ou ar e pasta de cimento. As vantagens desse sistema são: obtenção de pastas extremamente leves (mínimo de $0,7 \text{ g/cm}^3$ - 6 lb/gal) com resistências relativamente altas, controle de migração de gás, controle de fluxo de água superficial e tenacidade maior do que de pastas de cimento convencionais. As desvantagens desse sistema são: dificuldades operacionais para o preparo da pasta comparado com sistemas convencionais e a necessidade de um controle preciso para assegurar que a pasta base e o nitrogênio, ou ar, sejam misturados na proporção projetada e de forma homogênea. [BIEZEN e RAVI 1999, DAVIES e HARTOG, 1981, WHITE ET AL, 2000, REDDY ET AL, 2002, RAE e DI LULLO, 2004, RAE, 2004b].

A bentonita e a argila mais utilizada na composição de pastas de cimento estendidas com argila. A bentonita é constituída por montmorilonita de sódio e expande varias vezes o seu volume original quando em contato com água, resultando em maior viscosidade, gel e habilidade em suspender os sólidos. A adição de argila permite a adição de um maior teor de água à pasta sem ocasionar a sua sedimentação [NELSON e GUILLOT, 2006].

Pastas estendidas com terra diatomácea são leves devido à baixa massa específica desse material e também devido a grande quantidade de água requerida pela terra diatomácea (diatomita). [NELSON e GUILLOT, 2006].

Em pastas de cimento com microesferas são utilizadas microesferas ocas de vidro ou cerâmica. A massa específica pode atingir o mínimo de 1 g/cm³ (8 lb/gal). As microesferas podem ser adicionadas ao cimento, mas devido a grande diferença de massa específica entre os dois materiais, pode ocorrer segregação fazendo com que as microesferas fiquem concentradas no topo da mistura, ocasionando problemas de não homogeneidade da pasta. Para evitar esses problemas, as microesferas podem ser adicionadas à água de mistura (água e aditivos) [SMITH, 2003].

Pastas leves de compactidade otimizada são obtidas utilizando-se materiais leves em concentrações definidas com base na distribuição de partículas dos sólidos constituintes. O teor de água utilizado nesse sistema é reduzido em comparação ao teor utilizado em pastas convencionais, ocasionando menor permeabilidade e maior resistência mecânica e química. Microesferas também podem ser utilizadas para se obter pastas leves de compactidade otimizada, no entanto, nesse caso não ocorrem problemas de segregação.

As pastas leves mais comumente utilizadas no Brasil são pastas estendidas com bentonita. A vantagem desse sistema de pasta é o baixo custo, no entanto essas pastas apresentam baixíssimas resistências mecânicas. Pastas de compactidade otimizada são comercializadas por companhias de serviço, e nesse caso a desvantagem é o custo, que é muito elevado.

2.1.2.1 Problemas Referentes à Cimentação de Poços de Petróleo

Problemas de cimentação podem estar relacionados ao deslocamento da lama de perfuração e das pastas de cimento. Estes fluidos têm comportamento não Newtoniano e, como tais, necessitam de uma pressão diferencial para fluir. A eficiência do deslocamento está relacionada ao modelo do fluxo, mas também dependendo de condições mecânicas como o efeito da reciprocção e da rotação [MARTINEZ E MACDONALD, 1980].

Os problemas específicos impostos pela natureza do poço atravessado pelo revestimento requerem avaliação cuidadosa. A presença de zonas sensíveis, de formações pressurizadas ou aquelas com baixos gradientes de fratura, zonas de gás

e etc, deve ser considerada antes de se realizar a cimentação, assim como as temperaturas de circulação e estática presente no fundo do poço (BHCT e BHST, respectivamente) [NELSON, 1990].

Defeitos de cimentação se manifestam através dos canais em torno do revestimento no espaço anular. Falhas de cimentação podem resultar em problemas de segurança, proteção ambiental e problemas econômicos em produção de petróleo *offshore*. A migração de gás pelo anular não é um problema inerente apenas a revestimentos posicionados em pequenas profundidades, mas também em operações que envolvam a utilização de colunas de trabalho ou de produção em poços perfurados em terra (*onshore*) ou em mar (*offshore*). Porém, o maior risco, de fato, é a migração de gás atrás do revestimento condutor ou revestimento de superfície porque, devido a pouca profundidade, o gás pode atingir a superfície dentro de poucas horas (ou até minutos, nos casos extremos). Intervenções para interromper o fluxo de gás pelo anular são difíceis de serem implantadas, por isso evitar que ela aconteça é a melhor maneira de promover a segurança e proteger o ambiente [MARTINEZ E MACDONALD, 1980].

A falta de integridade do cimento pode comprometer a produção final do poço e causar uma comunicação não desejada entre as diferentes zonas do reservatório. Em alguns casos, isto pode até resultar em danos ecológicos, como por exemplo, a comunicação de uma zona de hidrocarbonetos com uma zona de água, uma situação passível de ocorrer na área onde este estudo foi realizado. As perfilagens de avaliação da cimentação estão sendo mais estudadas para se obter uma plena compreensão da qualidade do cimento e do desempenho do trabalho de cimentação.

As possíveis maneiras de infiltração existentes no interior da bainha cimentante são mostradas esquematicamente (figura 2.2), e incluem possíveis caminhos preferenciais do fluxo na interface rocha-cimento, na interface revestimento-cimento, e através dos materiais degradados. Considerando que o cimento utilizado para cimentação de poços de petróleo tem a permeabilidade muito baixa, nenhum fluxo significativo do CO₂ pode ocorrer a menos que haja trajetos preferenciais do fluxo, ou o cimento tenha se degradado, ou o cimento não tenha sido corretamente processado na cimentação.

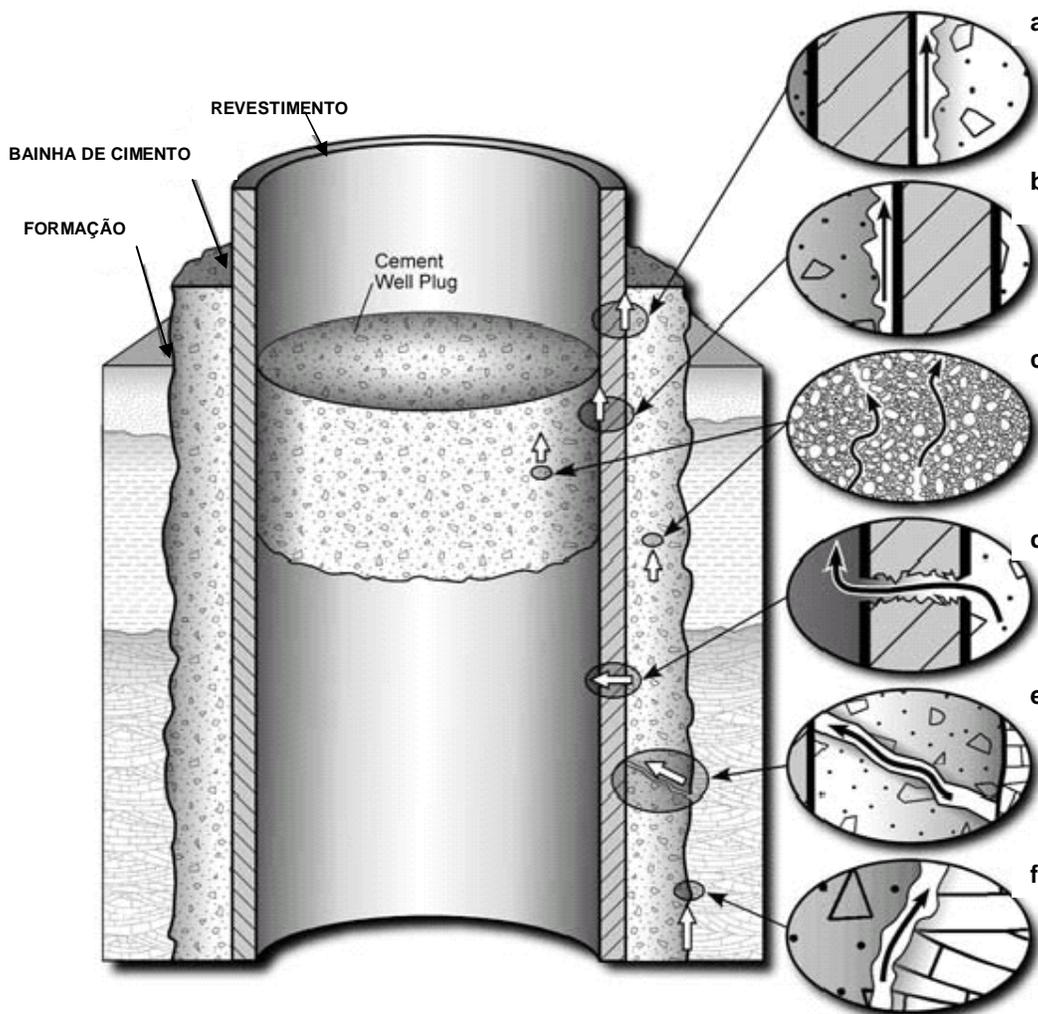


Figura 2.2 - Caminhos potenciais de vazamento existente ao longo de um poço: (trajetos a e b) entre o cimento e o revestimento, (c) através do cimento, (d) através do revestimento, (e) com as fraturas, e (f) entre o cimento e a formação. [CÉLIA, 2003]

2.1.2.2 A Importância do Processo

As pastas de cimento são muito utilizadas em operações de cimentação de poços de petróleo, que tem sua produtividade futura completamente afetada pela qualidade desta etapa. Um pequeno erro na cimentação pode comprometer a produção final do poço, ocasionando uma comunicação não desejada dentro do reservatório ou, ate mesmo, algum tipo de dano ao meio ambiente, como a mistura

de um aquífero com um reservatório de petróleo. A integridade das pastas de cimento a serem utilizadas deve ser garantida por ensaios realizados anteriormente em laboratórios de cimentação.

A cimentação de um poço petrolífero consiste, basicamente, no preenchimento do espaço anular entre os tubos colocados e a parede da formação, unindo a tubulação de revestimento com a parede do poço. Também, pode formar um tampão de selo no fundo do poço ou corrigir desvios do furo durante a perfuração.

O processo de assentamento de pastas de cimento em poços de petróleo é bastante complexo, pois tem interferência de muitos parâmetros: retração, temperatura, pressão, permeabilidade da pasta, propriedades da formação, dentre outros.

Após a perfuração, até alcançar a profundidade desejada, a cimentação do anular oferece o meio mais econômico de alcançar os propósitos descritos a seguir:

- ✚ Prevenir migrações indesejadas de fluidos de uma formação para outra;
- ✚ Prevenir a contaminação de valiosas zonas de petróleo;
- ✚ Proteger o revestimento de pressões externas que podem desmoroná-lo; e,
- ✚ Proteger o tubo de aço de possíveis danos causados por águas e gases corrosivos.

2.1.2.2.1 Cimentação primária

Define-se como completação o conjunto de serviços efetuados no poço desde o momento no qual a broca de perfuração atinge a base da zona produtora, até a cimentação do revestimento de produção. A completação consiste em transformar o poço de petróleo perfurado em uma unidade produtiva e geradora de receita.

O objetivo básico da cimentação primária é colocar uma pasta de cimento íntegra não contaminada (sem contato com o fluido de perfuração), no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento que, após atingir resistência compressiva, oferece fixação e vedação eficiente e permanente deste anular. Para isso, tem-se o seguinte procedimento: ao atingir a profundidade desejada, a tubulação de

perfuração e substituída pela tubulação de bombeamento; a lama proveniente do processo de perfuração que encontra-se no poço deve ser removida e substituída por cimento endurecido; o cimento é bombeado até a superfície para excluir outros fluidos indesejáveis da perfuração; deve haver proteção das zonas de água fresca e do tubo contra corrosão.

Em resumo, os principais objetivos de uma cimentação primária são:

- ✚ Aderência mecânica do revestimento e a formação;
- ✚ Isolamento das formações atravessadas; e, a
- ✚ Proteção do revestimento contra corrosão e cargas dinâmicas decorrentes de operações no seu interior.

Para que a pasta de cimento atenda aos requisitos, é necessário que alguns cuidados na fase de projeto e execução da cimentação primária sejam tomados. Antes de uma pasta de cimento ser bombeada para dentro do poço, uma variedade de testes laboratoriais devem ser executados para assegurar uma colocação apropriada no anular e garantir suas propriedades, por meio de um acompanhamento das estimativas de desempenho e comportamento, quando do bombeamento e após sua colocação. Sem um completo isolamento na perfuração do poço, este nunca atingirá sua formação de máxima produção.

A qualidade da cimentação primária é de fundamental importância para o ciclo de vida de um poço, razão pela qual qualquer deficiência no isolamento irá requerer uma operação de correção da cimentação primária, representando um custo adicional no processo de construção do poço.

2.1.2.2.2 Cimentação secundária

Dá-se o nome de cimentação secundária aquela realizada para abandonar zonas esgotadas e, também, aos procedimentos emergenciais que visam corrigir falhas ocorridas na cimentação primária a fim de permitir a continuidade das

operações, assim como garantir o isolamento eliminando a entrada de água e a passagem de gás ou reparar vazamentos na coluna de revestimento.

Este processo pode ser classificado em:

- ✚ Tampão de cimento: bombeamento de um volume de pasta para o poço, visando obstruir um trecho. É aplicado nos casos de perda de circulação, base para desvios, abandono total ou parcial, dentre outros;
- ✚ Recimentação: correção da cimentação primária, quando o cimento não alcança a altura desejada no anular;
- ✚ Compressão de cimento ou *squeeze*: injeção forçada de cimento sob pressão para corrigir localmente a cimentação primária sanar vazamentos ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir água.

2.1.3 Características das pastas de Cimento e Materiais Componentes

Pasta de cimento, ou simplesmente pasta, é a mistura de cimento, água e aditivos, com a finalidade de se obter propriedades físicas e químicas específicas, destinadas a operação de cimentação, neste caso relacionada aos poços petrolíferos. São, tradicionalmente, compostas por duas fases reativas, cimento (fase dispersa) e água de mistura (fase contínua), portanto, as propriedades do sistema resultante serão decorrentes da interação química entre elas.

As pastas de cimento são projetadas para atender as exigências em três situações distintas: preparação, deslocamento e pós-colocação no anular. Para o bombeamento de uma pasta de cimento para dentro do poço são necessárias propriedades químicas e físicas apropriadas que permitam seu deslocamento através de um anular.

Sendo as pastas um sistema reativo, significa exatamente que seu comportamento tem influência das três variáveis: tempo, pressão e temperatura, que

atuam de forma combinada sobre as propriedades dos materiais, sendo que a pasta de cimento depende, também, do processo de cura.

2.1.3.1 Esforços a que a Pasta Esta Submetida

As tensões geradas em um poço, ao longo de sua vida útil, são as mais variadas. Podem ser simplificaradamente, divididas em razão do modo de aplicação do esforço e classificados em processos quase-estáticos e dinâmicos.

Processos quasi-estáticos:

- ✚ Mudanças de pressão no interior do revestimento;
- ✚ Pressão adicional aplicada ao interior do revestimento; e, as
- ✚ Mudanças de temperatura (no mínimo no período transiente). Processos dinâmicos:
 - ✚ Operação de canhoneio (curto período de tempo);
 - ✚ Injeção de vapor (periódico ou repetitivo); e, a
 - ✚ Abertura de janela em poços (impactos repetitivos e vibrações).

As pastas de cimento são bombeadas a profundidades que, em algumas ocasiões, podem estar abaixo de 6100 m e, onde a mistura pode estar exposta a temperaturas acima de 204 °C e a pressões acima de 140 MPa. O ideal é que a mistura permaneça fluida dentro das condições de serviço durante as varias horas necessárias ao seu bombeamento na posição desejada e, então, endureça rapidamente.

O efeito do aumento de temperatura na pasta de cimento depende do grau de hidratação e da umidade. Com o aquecimento, os vários tipos de água (livre, capilar e adsorvida) são prontamente perdidos. A presença de grande quantidade de água evaporável pode causar o lascamento superficial da pasta, que ocorre quando a taxa de aquecimento é alta e a sua permeabilidade é baixa, tornando a pressão do vapor dentro do material maior que a taxa de alívio da mesma.

O gás proveniente da formação também pode causar danos, para isso o gás tem que superar a pressão de entrada nos poros do cimento, e uma vez dentro do cimento o gás pode fraturar a estrutura do cimento.

Cuidados especiais com a pasta de cimento devem ser tomados para evitar a sedimentação da mesma, durante a cimentação de poços de petróleo horizontais ou muito inclinados.

Atualmente, busca-se a utilização de sistemas de pastas mais flexíveis e resistentes a choques. Para isso, tem-se utilizado a adição de fibras misturadas a seco ao cimento, que podem ser de origens variadas. Outro recurso utilizado para aumentar a elasticidade e a utilização de pastas de baixa densidade ou leves. Para se avaliar o desempenho destes novos sistemas, foram incorporados ao conjunto de ensaios com pastas tradicionais, ensaios mecânicos com pastas curadas: ensaios de compressão uniaxial, flexão, tração e ensaio de impacto.

2.1.3.2 O Cimento

A urbanização da humanidade só foi possível graças ao desenvolvimento de técnicas de construção e de materiais de construção avançados.

As primeiras construções foram feitas de terra, muitas vezes erguidas na forma de muros ou cúpulas, em camadas sucessivas compactadas, ou de blocos de pedra colocados uns sobre os outros, sem a ajuda de nenhum material cimentante.

Nas construções dos egípcios são encontrados sistemas de blocos e pedras, unidos por uma argamassa consistente de uma mistura de areia com material aglomerante.

Com a descoberta de um material cimentante chamado de *caementitium opus*, os romanos fizeram prosperar a tecnologia da construção. Marcus Vitruvius Pollio (84-10 a.C.) escreveu uma famosa enciclopédia *De Architectura libri decem* sobre a construção e seus materiais, provando que os romanos já reconheciam a importância das misturas para melhorar as propriedades dos materiais de construção, como por exemplo, a adição de biopolímeros tais como proteínas, que serviam como retardadores, e o sangue seco que era utilizado como aerador. Os

romanos levaram consigo seu conhecimento do preparo da argamassa as partes mais distantes do seu Império.

As misturas orgânicas foram muito usadas em concretos e argamassas por diversas décadas, fornecendo as propriedades específicas que se faziam necessárias durante a construção.

É sabido que a palavra “cimento” foi primeiramente empregada para materiais que atualmente são classificados como pozolanas artificiais; seu significado logo mudou para denotar argamassas preparadas misturando-se três ingredientes, e, somente em tempos recentes adquiriu seu significado moderno.

As investigações de L. J. Vicat sobre a cal hidráulica levaram-no a preparar uma cal hidráulica artificial pela calcinação de uma mistura íntima de pedra calcária e argila, moídas juntamente com água. Este procedimento pode ser considerado como o precursor da fabricação de cimento Portland. O nome cimento Portland foi dado ao produto por uma suposta semelhança de cor do cimento depois de endurecer com a pedra de Portland.

A grande demanda de cimento Portland, especialmente como um componente do concreto, aumentou as exigências dos engenheiros por um material com maior qualidade. Fez-se necessário que se estabelecessem normas pelas quais fosse possível julgar qualquer desconformidade depois da realização de determinados ensaios. Assim surgiram, na maior parte dos países, especificações normalizadas, porém, o estudo científico dos cimentos é considerado relativamente recente.

2.1.3.2.1 Hidratação do cimento

Na área química, hidratação significa uma reação entre um composto anidro e água gerando um novo composto, que consiste em um hidrato. Na química de cimento, a hidratação é uma reação de um cimento não hidratado, ou de seus constituintes, com água, gerando mudanças químicas e físico-mecânicas, tendo como consequência a pega e solidificação do cimento [HEWLETT, 2001].

O progresso e a cinética da hidratação são influenciados por vários fatores:

- ✚ Composição das fases do cimento e presença de diferentes íons no interior das redes cristalinas das fases do clínquer,
- ✚ Finura do cimento, em especial a sua distribuição granulométrica e superfície específica,
- ✚ Razão água / cimento,
- ✚ Temperatura de cura,
- ✚ Presença de aditivos químicos.

O contato entre o cimento Portland e a água dá início a uma série de reações complexas por meio de vários mecanismos. Como a solubilidade dos compostos anidros é muito mais alta do que a solubilidade dos compostos hidratados, o cimento é totalmente hidratado, desde que haja água suficiente para tal.

Devido à complexidade das reações do cimento Portland, pesquisas relacionadas à hidratação foram realizadas avaliando-se a hidratação de cada fase constituinte do clínquer do cimento, para então relacionar os diferentes processos de hidratação com o comportamento do cimento como um todo.

2.1.3.2.2 Hidratação dos constituintes do cimento

As fases de silicato são as mais abundantes na composição do cimento, cerca de 80%, sendo que C_3S é o principal constituinte, representando até cerca de 70% do total. As Eq. 2.1 e 2.2 mostram esquematicamente as reações de hidratação em temperaturas menores do que $100^\circ C$ para o C_3S e para o C_2S . Os produtos de hidratação para os dois constituintes da fase silicato consistem de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio cristalino, também conhecido por Portlandita.



O hidrato de silicato de cálcio não tem exatamente a composição $C_3S_2H_3$, pois as razões C: S e H:S dependem de vários fatores, tais como concentração de cálcio na fase aquosa, temperatura, presença de aditivos, além de tempo de hidratação. Esse produto é praticamente amorfo e é conhecido como gel C-S-H, considerado o principal ligante do cimento solidificado na temperatura ambiente [NELSON e GUILLOT, 2006].

O hidróxido de cálcio (CH, pela notação de química de cimento) é altamente cristalino e ocorre sob a forma de placas hexagonais. A sua concentração no cimento hidratado é geralmente entre 15 e 20%.

A fase aluminato, especialmente o C_3A , é a mais reativa em tempos curtos de hidratação, como pode ser visto na figura 2.2. Apesar do pequeno teor da fase aluminado, esta fase exerce uma influencia significativa nas propriedades reológicas da pasta de cimento e no desenvolvimento inicial de resistência do cimento solidificado.

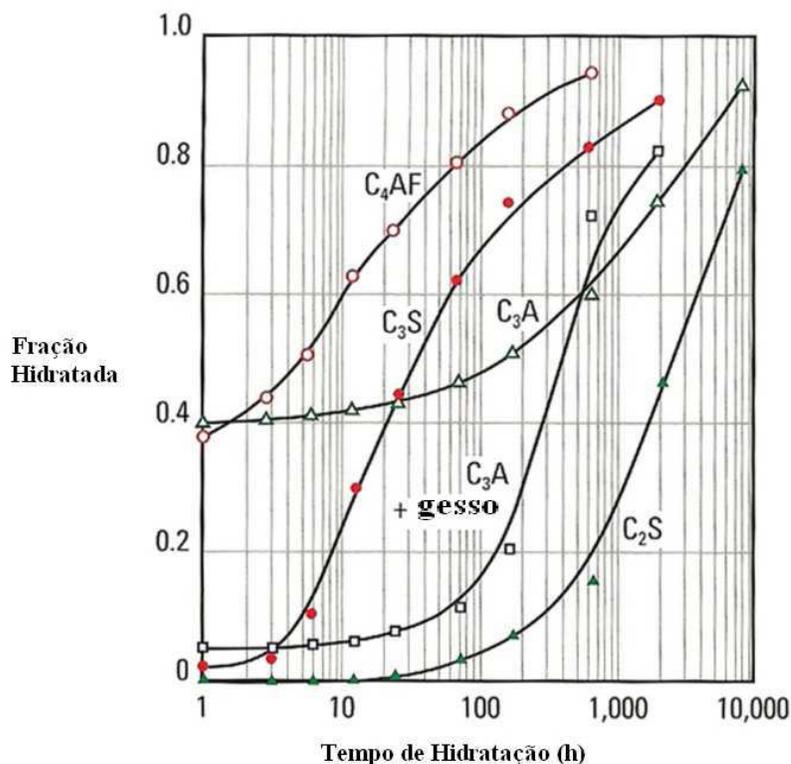


Figura 2.3 – Cinética de Hidratação dos minerais puros (C_3A com e sem adição de gipsita) na Temperatura Ambiente. [NELSON e GUILLOT, 2006].

Comparado a outros aglomerantes, o cimento Portland e suas várias modificações são os principais cimentos utilizados atualmente na produção de concretos estruturais e outros. Isto porque o cimento Portland é verdadeiramente hidráulico, não necessitando de adição de materiais pozolânicos para desenvolver as propriedades de endurecimento com água e resistência a mesma.

O cimento Portland pode ser definido, segundo a norma ASTM C 150 (2005), como um material pulverulento, com partículas angulares de tamanho entre 1 e 50 μm , produzido da mistura íntima de materiais calcários e argilosos ou outros que contenham sílica, alumina e óxido de ferro, calcinados a temperatura de clínquerização, com moagem do clínquer.

As principais características do cimento Portland são as partículas finas, a alta área superficial, a alta força de atração entre as partículas e outros cristais, e a baixa porosidade e permeabilidade do sistema curado.

O clínquer é produzido pelo aquecimento até 1450 °C de uma mistura homogênea de diversos óxidos: SiO_2 (sílica), Al_2O_3 (alumina), Fe_2O_3 (óxido de ferro) e CaO (cal). Porém, os constituintes do clínquer não aparecem puros, sua rede cristalina contém outros elementos como álcalis, magnésio, fósforo, titânio, dentre outros. Durante a etapa de moagem é adicionado o sulfato de cálcio, na forma de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), ou anidrido CaSO_4 , para controle da hidratação inicial do cimento.

O cimento consiste de um ligante hidráulico ativo, ou seja, e um material que liga partículas sólidas em uma massa (ligante), que solidifica pela interação com água e é capaz de solidificar mesmo imerso em água (hidráulico) e sem a adição de um ativador (ativo).

O cimento Portland é produzido pela moagem do clínquer, que é um material formado pela calcinação das matérias primas que devem conter quantidades apropriadas de cálcio, sílica, alumina e ferro. As principais matérias primas utilizadas na fabricação de cimento são: calcário, argila e algum minério contendo óxido de ferro e/ou alumínio, caso esses óxidos não estejam presentes em quantidade suficiente na argila. A nomenclatura utilizada na química de cimento é apresentada na tabela 2.1 e na tabela 2.2.

Tabela 2.1 – Nomenclatura Química do Cimento [Miranda, 2008]

Notação	Composto
A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
K	K_2O
M	MgO
N	Na_2O
P	P_2O_5
S	SiO_2
\bar{S}	SO_3
T	TiO_2

Tabela 2.2 – Composição Mineralógica do Clínquer do Cimento Portland [Miranda, 2008]

Composição do Óxido	Notação	Denominação
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	Alita
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	Belita
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminato
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Ferrita

Cimento Portland utilizado em operações de cimentação de poços de petróleo e regulado por normas específicas e apresentam algumas particularidades: é permitida apenas a adição de gesso durante a sua fabricação, e o teor de C_3A permitido no cimento é menor do que nos cimentos comuns.

No Brasil são utilizados dois tipos de cimento: Cimento Portland Classe G, que é padronizado pelo Instituto Americano de Petróleo (API), pela Organização de Padronização Internacional (ISO) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o Cimento Portland Classe Especial, que é padronizado pela ABNT.

O Cimento Portland CPP-Classe G, assim como o Cimento Portland CPP-Classe Especial, podem ser definidos conforme descrito na norma NBR-9831 da ABNT, de 2006:

"Aglutinante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características especiais para uso em poços de petróleo, assim como produzido. Na fabricação, a única adição permitida é a de sulfato de cálcio durante a moagem".

2.2 INJEÇÃO DE VAPOR

Os métodos com maior índice de sucesso no mundo são os térmicos, principalmente a injeção de vapor nas suas mais variadas formas e esquemas, recomendados para reservatórios com óleos do tipo pesado, de alta viscosidade. Os reservatórios de óleo pesado têm uma recuperação primária extremamente baixa, sendo ótimos candidatos ao emprego de métodos térmicos.

Originalmente desenvolvidos para os campos de óleos extremamente viscosos da Califórnia e da Venezuela, os métodos térmicos viabilizaram a produção de petróleo em campos considerados não comerciais pelos métodos convencionais de recuperação. A injeção de vapor, em particular, veio a se consagrar ao longo dos anos e é hoje a principal alternativa economicamente viável para o aumento da recuperação dos óleos pesados. No Brasil, essa tecnologia é largamente utilizada pela Petrobras em campos localizados na região Nordeste e nas acumulações da Bacia do Espírito Santo. O volume original de óleo atualmente envolvido com esse processo excede os 5 bilhões de barris, dos quais 1,5 bilhões apenas nos Estados do Ceará e Rio Grande do Norte.

Relatado por *Haan e Van Hookeren*, esse método foi descoberto acidentalmente pela Shell na Venezuela em 1959 quando se produzia óleo pesado por injeção contínua de vapor. Durante a injeção ocorreu um rompimento (*breakthrough*) de vapor e, para reduzir a pressão de vapor no reservatório o poço injetor foi posto em produção, sendo observado produção de óleo com vazões consideráveis. Esse método também é conhecido como estimulação por vapor, *steam-soak* e *huff and puff*.

É aplicada para reforçar a recuperação primária de reservatórios de óleos viscosos. É primeiramente uma técnica de estimulação que, através da redução da viscosidade e efeitos de limpeza ao redor do poço, ajuda à energia natural do reservatório a expulsar o óleo.

A estimulação por injeção cíclica de vapor envolve três fases: a primeira é a injeção de vapor onde o vapor é injetado dentro do poço produtor por um período específico de tempo (1 a 6 semanas); em seguida, uma fase conhecida como *soaking time* onde o poço é fechado por um curto período de tempo, com duração de dias, e o calor latente do vapor é mais bem distribuído no reservatório e, finalmente, um período onde o poço é recolocado em produção durante meses a anos. Esse processo constitui um ciclo. Todas as fases do ciclo podem sofrer variação para minimizar os custos do processo. O ciclo é repetido um número de vezes até que o limite econômico na produção seja alcançado. A figura 2.4 a seguir representa as três fases da injeção cíclica de vapor.

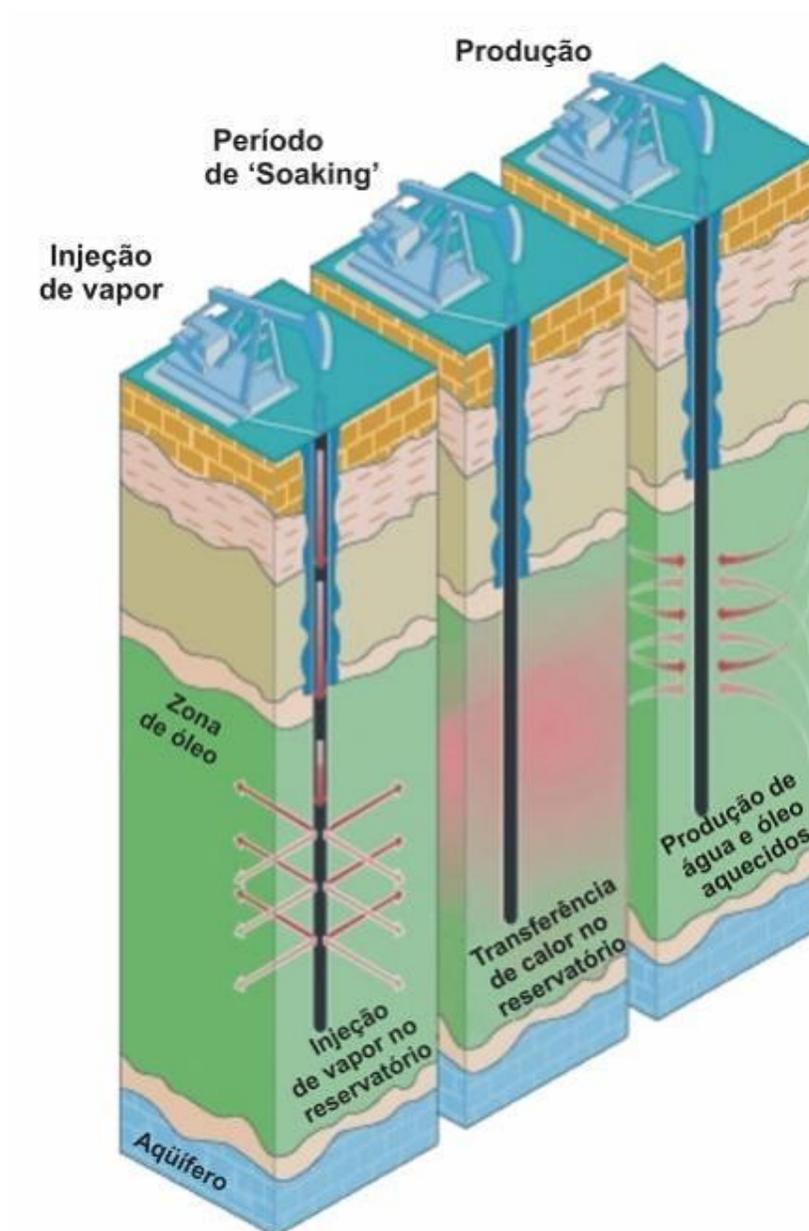


Figura 2.4 – Esquema da Injeção Cíclica de Vapor [GALVÃO, 2008].

Na injeção cíclica tanto o processo de injeção quanto o de produção ocorrem no mesmo poço, na injeção contínua os poços produtor e injetor são diferentes. Em torno do poço injetor, forma-se uma zona de calor que se expande com a contínua injeção como mostra a Figura 2.5.

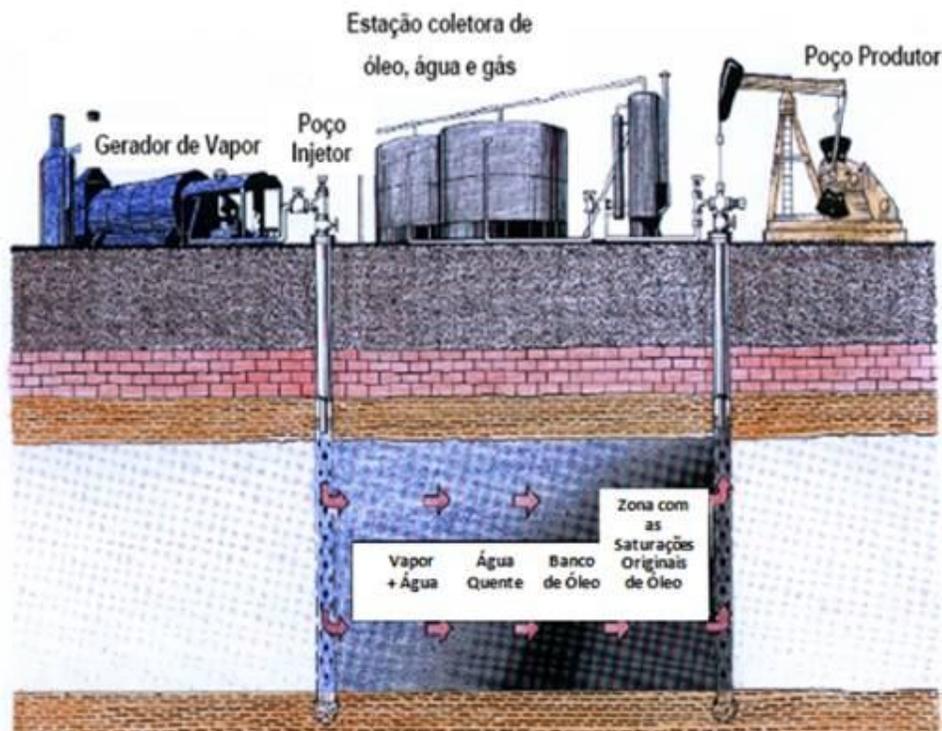


Figura 2.5 – Injeção Contínua de Vapor [GALVÃO, 2008].

No intervalo de pressão de 100 *psia* (7 *Kgf/cm²*) a 1500 *psia* (105 *Kgf/cm²*), em que a maioria dos projetos térmicos opera, o vapor carrega consideravelmente mais calor do que a água quente.

A quantidade de calor recebida e retida pela formação produtora determina a resposta ao processo de injeção de vapor. O crescimento rápido e continuado da zona de vapor, resultando em alta vazão de deslocamento do óleo, requer que um mínimo de calor seja perdido através das linhas de superfície, nos poços de injeção e para formações adjacentes.

São vários os mecanismos envolvidos na injeção contínua de vapor [GALVÃO, 2008]:

- ✚ Aumento da temperatura da rocha reservatório e do fluido pela convecção e condução do calor;
- ✚ Redução das viscosidades do óleo e da água;

- ✚ Crescimento dos volumes do fluido e da rocha, reduzindo assim suas densidades;
- ✚ Vaporização das frações leves do óleo bruto;
- ✚ Redução das forças interfaciais;
- ✚ Mudança nas permeabilidades do óleo e da água.

As perdas de calor aumentam com a temperatura do vapor, o que destaca a influência da profundidade do reservatório. Para vencer a alta pressão da formação em zonas profundas, é necessário usar vapor a uma maior pressão e temperatura, resultando em maiores perdas.

Do gerador até o poço, as perdas de calor dependem do tipo e do comprimento das linhas. Por isso, é importante que os geradores fiquem próximos dos poços de injeção e que as linhas estejam isoladas ou enterradas. Para grandes projetos de injeção de vapor, as linhas de injeção enterradas normalmente são suficientes para manter as perdas abaixo de 10% na superfície.

Da sua correta aplicação, podem ser extraídas as seguintes vantagens [GALVÃO, 2008]:

- ✚ Recuperações da ordem de 50% do VOIP;
- ✚ Menos danos nos poços do que a combustão *in situ*;
- ✚ Maiores vazões de injeção de calor do que outros métodos térmicos;
- ✚ Saturação de óleo atrás das zonas de vapor da ordem de 5%.

Como qualquer método de recuperação de óleo, a injeção de vapor tem suas implicações desfavoráveis:

- ✚ Elevado consumo de água e energia;
- ✚ Emissão de gases causadores do efeito estufa;
- ✚ Produção de areia, comum em projetos térmicos;
- ✚ Formação de emulsão;
- ✚ Riscos de segurança adicionais, devido às altas temperaturas;

- ✚ Ocorrência de falhas na cimentação como a redução da aderência entre o revestimento metálico e a bainha de cimento, causando, assim, instabilidade mecânica do poço de petróleo;
- ✚ Baixa eficiência em reservatórios profundos, de pequena espessura ou que tenham baixa permeabilidade.

É importante salientar que o investimento inicial em geradores de vapor são valores muito elevados. Recomenda-se o aluguel de unidades portáteis para testar o comportamento do reservatório diante do método.

O custo e a disponibilidade do combustível para a geração de vapor também merecem destaque. Geradores alimentados a óleo podem converter cerca de 15 m³ de água para vapor para cada m³ de óleo queimado. Deste modo, pelo menos 1 m³ de óleo deve ser recuperado para cada 15 m³ de água injetada como vapor.

Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização de um processo convencional de recuperação fatalmente resultará em insucesso. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento no meio poroso, enquanto o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido e por conseqüência uma recuperação insatisfatória, deixando uma grande quantidade de óleo no reservatório. A necessidade de recuperação deste óleo dá-se devido ao crescente aumento do consumo de petróleo e a conseqüente diminuição da descoberta de grandes reservas no Brasil e no mundo. A utilização de métodos avançados ou terciários de recuperação é necessário para melhorar o fator de recuperação do campo, buscando a maximização dos lucros deste.

A constatação de que, ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade substancialmente reduzida foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos.

O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação de petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos existentes.

A injeção de vapor é o método avançado mais utilizado no Brasil e no mundo para aumentar a eficiência do processo de recuperação de óleo, sendo

freqüentemente realizada de duas formas distintas, uma cíclica e outra contínua. Neste trabalho o foco principal foi a injeção contínua de vapor. Enquanto na injeção cíclica tanto a injeção como a produção ocorrem no mesmo poço, na injeção contínua os poços injetores e produtores são diferentes. Uma zona de vapor se forma em torno do poço injetor, a qual se expande com a contínua injeção. Adiante do vapor está a zona de água condensada através da qual a temperatura diminui a partir da temperatura do vapor até a do reservatório. Nessa zona, a redução da saturação de óleo é máxima devido às menores viscosidades, dilatação do óleo e alta temperatura.

Na zona invadida de vapor, a saturação de óleo é posteriormente reduzida por efeitos de mecanismos de gás e possivelmente destilação por vapor e extração por solvente. Os efeitos do mecanismo de gás geralmente são mínimos, mas a destilação por vapor pode contribuir significativamente para produção de certos óleos (Rosa, 2006). Os fatores médios de recuperação variam de 45 a 70%, assim o estudo da influência dos parâmetros do reservatório é de grande importância para otimizar o fator de recuperação com maior viabilidade econômica possível.

2.2.1 A Injeção de Vapor e a Cimentação

A técnica de injeção de vapor tem sido utilizada pela Petrobras para melhorar a recuperação de reservatórios de óleos pesados. Este procedimento vem induzindo danos na bainha de cimento com conseqüente perda do isolamento hidráulico, aumentando o BSW (*Basic Sediments and Water*) dos poços e os custos de produção. Análises de tensões na bainha de cimento submetidas a altos gradientes de temperatura indicam que pastas de cimentos convencionais não são capazes de suportar as tensões induzidas pela expansão térmica do revestimento.

A injeção de vapor em poços de óleo pesado vem sendo utilizada pela Petrobras para melhorar a sua recuperação. Entretanto, tem-se observado a perda do isolamento hidráulico entre as camadas do reservatório, 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. Neste caso, a solução proposta é a utilização de sistemas cimentantes com maior resistência à compressão, conseqüentemente mais rígidos [Noik, Riverau, 1998, Noik, Riverau, 1999, Blanco *et al.*, 1999]. Goodwin, Crook (1992) apresentaram um trabalho que analisa o comportamento do cimento em um anular composto por dois tubos concêntricos submetido a alta pressão interna. Este trabalho demonstra que a pasta de cimento convencional não é capaz de suportar a pressão interna transmitida pelo revestimento. A partir de então, outra linha de pesquisa busca investigar o comportamento mecânico da bainha de cimento quando submetido a variações de pressão e temperatura (Thiercelin *et al.*, 1997, Bosma *et al.*, 1999, Bosma, Schwing, 2001).

Coelho *et al* (2003) verificaram que a resposta mecânica da bainha de cimento depende da rigidez do sistema revestimento bainha-formação. O contraste entre as propriedades térmicas do aço e dos demais materiais, associado a uma expansão térmica que é o dobro da do cimento na temperatura de injeção induz altas solicitações na bainha para o cimento Portland convencional. Conclui-se assim que sistemas cimentantes mais flexíveis são mais adequados em poços que serão submetidos à injeção de vapor, devendo-se intensificar pesquisas de materiais com esta finalidade.

A difusividade térmica muito alta do aço em relação ao cimento faz com que haja um aquecimento muito rápido desta região enquanto que o interior da bainha ainda não sofreu variação térmica, gerando altos diferenciais de temperatura. Além disto, o coeficiente de expansão térmica do aço a altas temperaturas é duas vezes o do cimento, o que faz com que a expansão térmica seja muito superior à deste material para a mesma temperatura. Estes fatores provocam o rápido aquecimento do aço e sua conseqüente expansão na direção radial em um instante de tempo em que ainda não ocorreu o aquecimento nem a expansão do cimento, gerando uma grande solicitação na bainha. A resposta da bainha depende da flexibilidade do sistema [Coelho, 2003].

Coelho *et al* (2003) concluíram afirmando que: (1) Os parâmetros **diâmetro do poço e tensão inicial na pasta** pouco influenciam no nível de tensões geradas na bainha de cimento; (2) Os parâmetros **módulo de elasticidade da formação e**

da pasta e temperatura de injeção de vapor influenciam muito no nível de tensões geradas na bainha de cimento; (3) Quanto menor for o módulo elástico da pasta cimentante, menor será a tensão aplicada à bainha de cimento.

Logo, observou-se que o nível de tensões gerados na bainha de cimento pelo choque térmico é tão elevado, que as variações paramétricas efetuadas adotando a pasta de cimento convencional não fornecem cenários favoráveis à redução das tensões circunferenciais a níveis compatíveis com a resistência do material. Portanto, as análises numéricas indicam que pastas de cimento convencional não são adequadas para bainhas de poços de injeção de vapor. Pastas mais flexíveis podem representar uma solução para cimentação em poços que serão submetidos a grandes variações de temperatura. Estudos de resistência química, térmica e mecânica de novos materiais cimentantes flexíveis são recomendadas para atender a esta aplicação.

Freitas, (2007) em sua dissertação proporcionou um estudo sobre a aderência entre a bainha de cimento e o revestimento metálico em poços de petróleo. Em suas análises foram considerados os efeitos da variação da tensão de cisalhamento através da aplicação dos ensaios em altas temperaturas. Também foram incluídos nesse estudo uma análise de como é o comportamento do sistema bainha de cimento-revestimento metálico com a simulação de uma injeção de vapor, isso tudo através de aplicações de ciclos térmicos, também em diferentes temperaturas.

Nos ensaios onde os corpos-de-prova foram ensaiados em altas temperaturas Freitas, (2007) afirmou que como nesse ensaio há aplicação de temperatura, também há o efeito da dilatação volumétrica do tubo de aço. Com isso há um aumento no volume do tubo de aço (revestimento), pressionando, assim, a cimentação contra a formação, aumentando a aderência entre o tubo de aço e a cimentação. Sendo assim, quanto maior a temperatura maior será a aderência e conseqüentemente uma maior tensão de cisalhamento. No que se refere ao tempo de aquecimento (30 minutos) e a temperatura utilizada (100, 150 e 200 °C), os resultados obtidos nestes ensaios comprovaram que nas temperaturas utilizadas a cimentação não sofre nenhum tipo de dano a sua estrutura.

Quando se utilizou a ciclagem térmica nas temperaturas de (100, 150 e 200 °C) e sem adição de polímero, Freitas, (2007) observou uma redução considerável da tensão de cisalhamento, devido à ciclagem térmica. Durante o aquecimento, houve a dilatação volumétrica do revestimento metálico, promovendo

aumento da aderência do cimento ao revestimento. Contudo, após o resfriamento e conseqüente contração do tubo metálico, ocorre o descolamento da bainha de cimento, resultando em diminuição da tensão de cisalhamento do conjunto. Isto ocorre devido ao menor coeficiente de expansão térmica do cimento em relação ao aço do revestimento e ao seu caráter frágil. Por meio desses ensaios, foi possível constatar que a geometria de ensaios proposta é sensível a alterações na aderência do conjunto causadas por situações reais encontradas nas condições de poços, especialmente aqueles sujeitos à injeção de vapor.

A fim de averiguar a aplicação do ensaio mecânico proposto a materiais alternativos, foram confeccionados cimentos contendo um aditivo polimérico, resistente a altas temperaturas. Pastas com adição de polímero apresentam caráter elástico, que pode compensar a diferença no comportamento de expansão térmica entre cimento e revestimento metálico. Sendo, assim, Freitas (2007) pode observar claramente um aumento significativo da aderência com a adição de polímero.

O comportamento elástico do cimento favoreceu a aderência do cimento ao revestimento após ciclagem térmica. Porém esse aumento só foi possível observar até 15 % de adição de polímero. Com 20 ou 25 % não houve aumento de resistência (Figura 2.6 e Tabela 2.3), pois há uma maior quantidade de polímero e uma menor quantidade de cimento e quanto maior for essa porcentagem, menor será a aderência entre o revestimento metálico e a bainha de cimento. Com isso, 15 % é o limite de concentração no uso do aditivo polimérico para esse tipo de ensaio. Com a utilização da porcentagem em 5 % a tensão de cisalhamento aumentou em torno de 56 % em relação a pasta sem polímero. Já com a porcentagem de 10 % o aumento ficou em torno de 70 %. Com a pasta que utilizou 15 % de polímero o aumento ficou em torno de 44 %, o que não foi possível observar com as pastas com 20 e 25 % de polímero.

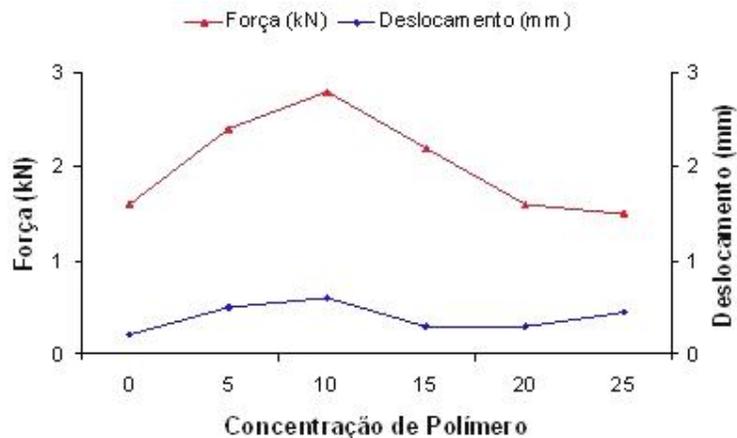


Figura 2.6 - Variação da força e do deslocamento em função das concentrações de polímero em compósito cimentante [FREITAS, 2007].

Tabela 2.3 – Resistência média dos ensaios de aderência para as cinco situações de porcentagem de Polímero [FREITAS, 2007].

Concentração de polímero (%)	Tensão de Cisalhamento (kPa)
Sem Polímero	79,9 ±0,6
5	124,8 ±0,8
10	135 ±1
15	114,8 ±0,9
20	79,9 ±0,9
25	75,1 ±0,8

Nas mesmas condições de temperatura utilizadas nos ensaios anteriormente citados, também foram feitos ensaios em cimentos contendo polímero em concentrações de 5, 10, 15 % com a utilização da ciclagem térmica.

Já com a aplicação da ciclagem térmica, o que se pôde observar foi uma redução considerável da tensão de cisalhamento (figura 2.7).

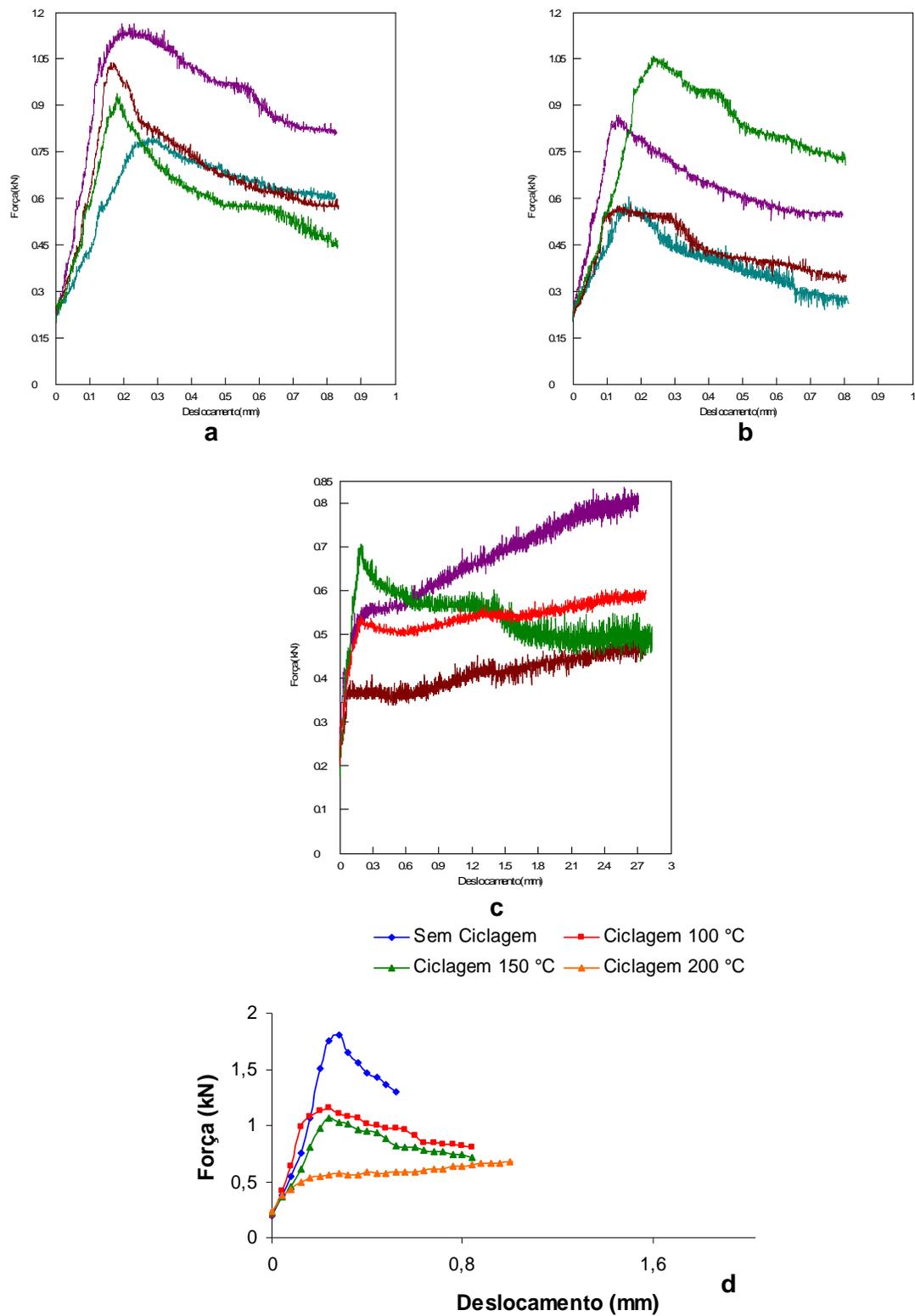


Figura 2.7 – Curvas de resistência obtidas nos ensaios com ciclagem térmica sem Polímero: (a) a 100 °C, (b) a 150 °C, (c) 200 °C e (d) Comparação das curvas sem ciclagem térmica e as curvas (a), (b) e (c) [FREITAS, 2007].

A figura 2.8, juntamente com a tabela 2.4, permite uma comparação entre os ensaios com ciclagem sem polímero e com polímero. Nos resultados obtidos com ciclagem sem polímero pode-se claramente observar que houve uma redução de tensão com o aumento da temperatura devido a ação da ciclagem térmica. Já com a adição de polímero (5, 10 ou 15 %) não houve redução da tensão com o aumento da temperatura, pelo contrário, houve sempre aumento dessa tensão. Com isso é comprovado o efeito positivo da adição do polímero ao cimento.

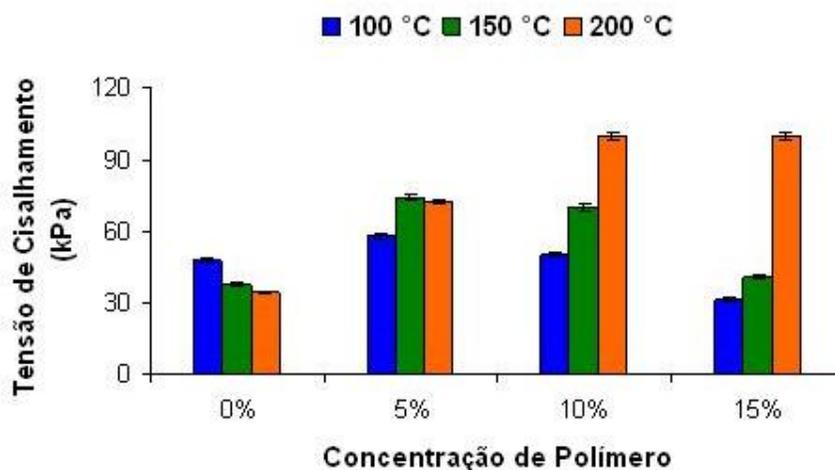


Figura 2.8 – Comparação das porcentagens de polímero com as temperaturas de ensaio [FREITAS, 2007]

Tabela 2.4 – Tensões de cisalhamento dos ensaios de aderência com ciclagens térmicas [FREITAS, 2007].

Concentração de polímero/Temperatura		Tensão de Cisalhamento (kPa)
Sem PU	100° C	47,5 ± 0,5
	150° C	37,5 ± 0,8
	200° C	33,9 ± 0,8
5% de PU	100° C	57,4 ± 0,9
	150° C	77 ± 1
	200° C	72 ± 1
10% de PU	100° C	50 ± 1
	150° C	70 ± 1
	200° C	99,9 ± 0,9
15% de PU	100° C	30,9 ± 0,8
	150° C	40,5 ± 0,8
	200° C	99,9 ± 0,9

Na figura 2.9 é mostrada com detalhe a interface entre o revestimento metálico e a bainha de cimento contendo polímero, podendo-se observar boa aderência entre eles.

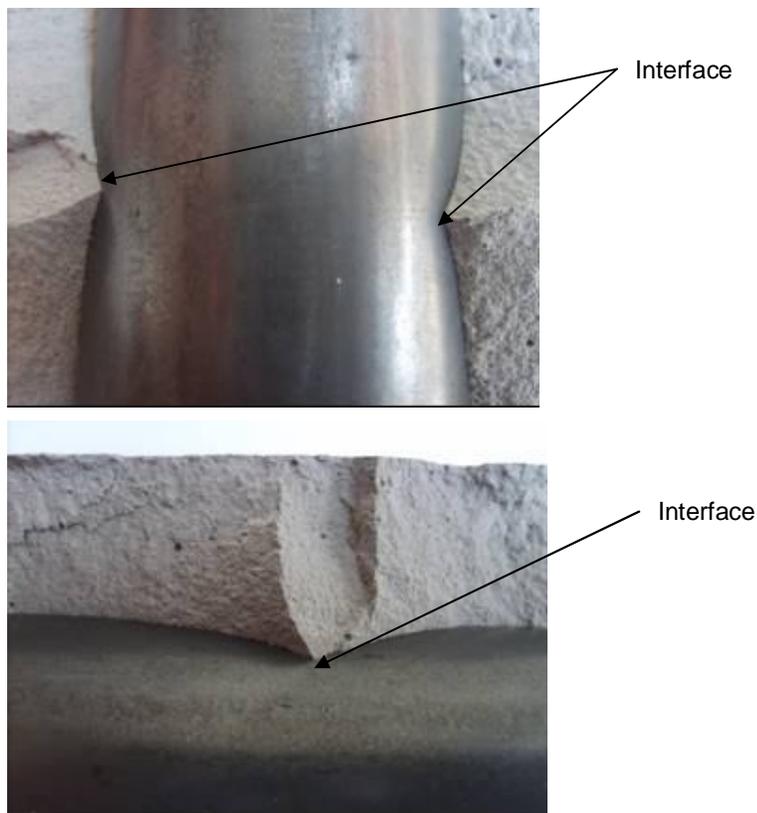


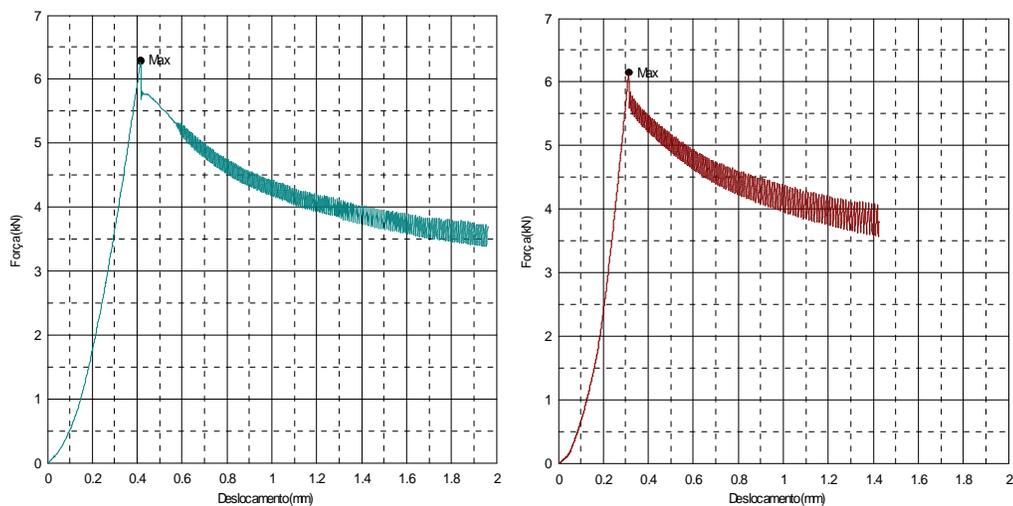
Figura 2.9 – Interface revestimento metálico – bainha de cimento contendo polímero [FREITAS, 2007].

Freitas, (2007) concluiu que os ensaios realizados com a geometria proposta mostraram que a adição de polímero à pasta de cimento diminuiu o efeito causado pela ciclagem térmica na perda de aderência entre o revestimento metálico e a cimentação. Esse fato é possível porque o cimento com adição de polímero obtém-se uma pasta com características viscoplásticas que por sua vez melhora seu contato com a superfície do revestimento durante o aquecimento.

Pereira, (2005) em seus estudos sobre aderência entre aço e cimento aferiu o comportamento nessa interface. A tabela 2.5 e as figuras 2.10, 2.11, 2.12 e 2.13 mostram os resultados obtidos. Com seus ensaios, ele pôde concluir que os tratamentos superficiais dos tubos influenciam diretamente no comportamento da tensão de cisalhamento na interface do revestimento metálico e bainha de cimento.

Tabela 2.5 – Resumo dos resultados obtidos [PEREIRA, 2005].

Amostras	Forças de rompimento da interface (kN)	Tensões de cisalhamento (kPa)	Médias da rugosidade (μm)	Deslocamentos (rompimento da interface) (mm)
Tubo sem tratamento de superfície	6,41	320,22	0,47	0,42
	6,20	309,73		0,32
Tubo com lixamento longitudinal	6,25	312,22	—	0,45
	7,71	385,16		0,57
	9,19	459,10		0,59
Tubo com lixamento transversal	12,48	623,45	1,09	0,71
	11,28	563,51		0,78
	12,55	626,95		0,8
Tubo hidrojetado com areia	20,70	1034,10	5,18	0,85
	21,34	1066,07		0,95
	21,94	1096,04		1,0

**Figura 2.10** – Tubos de aço sem tratamento superficial [PEREIRA, 2005].

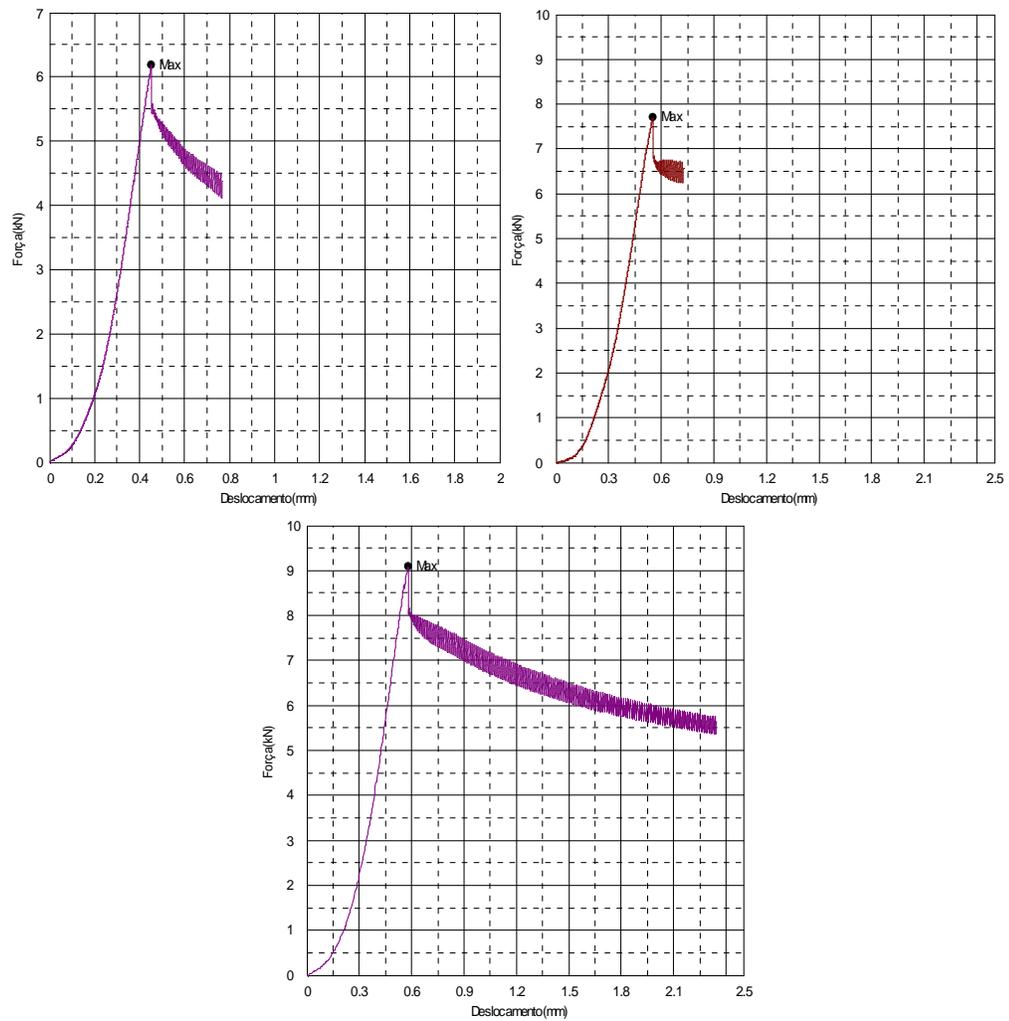


Figura 2.11 – Tubos de aço ligados na longitudinal [PEREIRA, 2005].

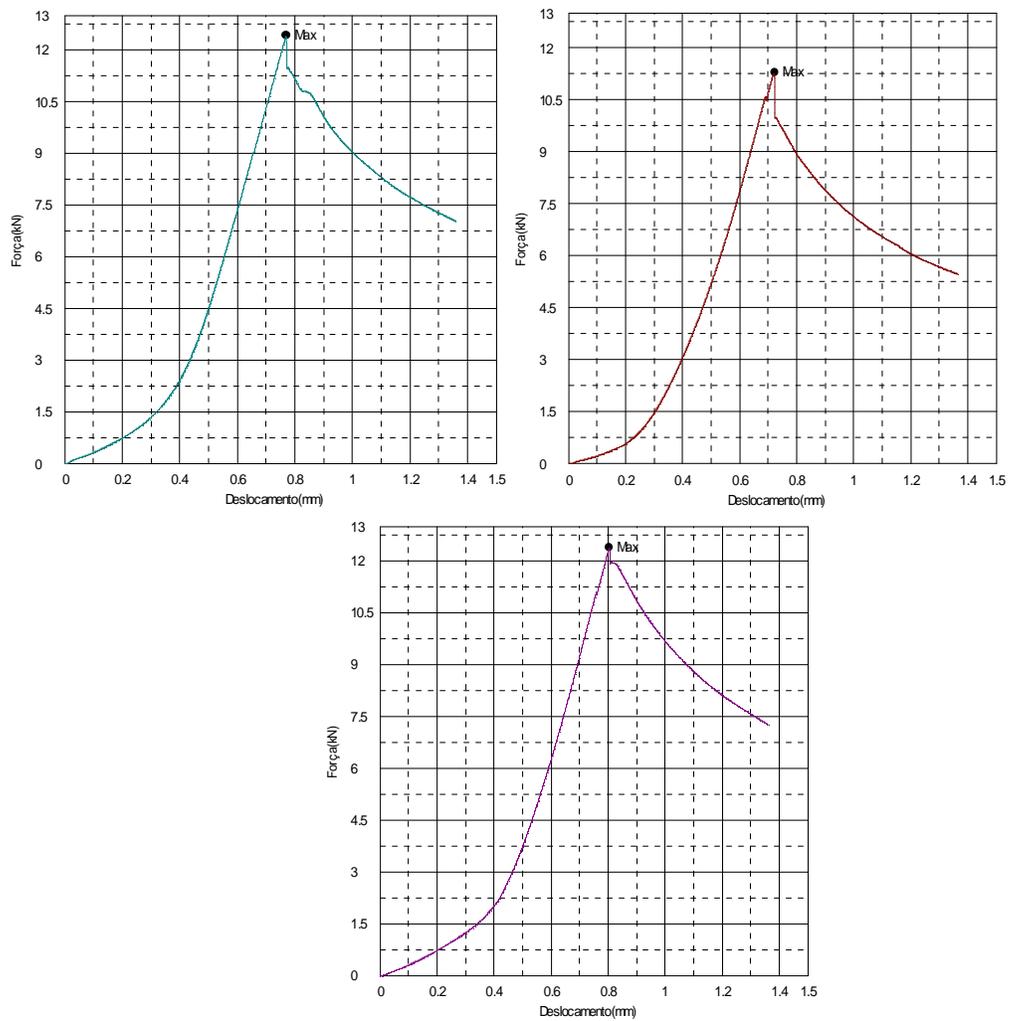


Figura 2.12 – Tubos lixados na transversal [PEREIRA, 2005]

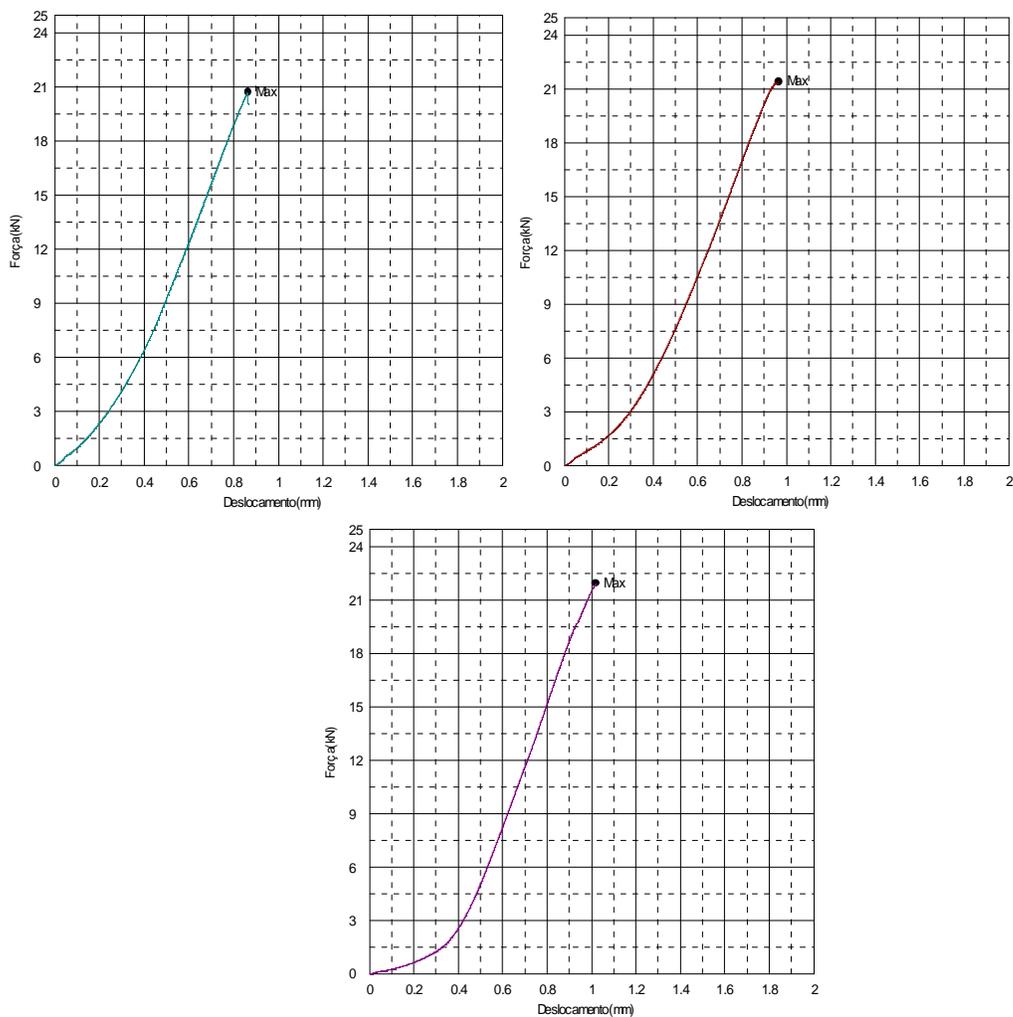


Figura 2.13 – Tubos hidrojetados [PEREIRA, 2005]

2.3 A ADERÊNCIA

Aderência (*bond*, em inglês) é a propriedade que impede que haja escorregamento de uma barra em relação ao concreto que a envolve. Sendo assim, os materiais se deformam em conjunto e, conseqüentemente, origina a transferência de esforços de um para o outro, ou seja, sempre que as tensões na barra variam, sejam de tração ou compressão, considerando que as tensões de aderência se desenvolvam ao longo da barra, haverá transferência de esforços entre esta e o concreto.

A aderência assegura a igualdade de deformações específicas da armadura e do concreto que a envolve, quando sob a ação de esforços. O seu comportamento tem importância decisiva com relação à capacidade de cargas das estruturas de concreto armado.

As tensões provenientes das solicitações atuantes na superfície de contato aço-concreto são denominadas tensões de aderência, que podem ser estimadas a partir de expressões matemáticas encontradas na literatura.

2.3.1 Tipos de Aderência

Esquemáticamente, a aderência pode ser decomposta em três parcelas: adesão, atrito e aderência mecânica. Essas parcelas decorrem de diferentes fenômenos que intervêm na ligação dos dois materiais.

2.3.1.1 Aderência por Adesão

A aderência por adesão caracteriza-se por uma resistência à separação dos dois materiais. Ela ocorre em função de ligações físico-químicas, na interface das barras com a pasta, geradas durante as reações de pega do cimento. Para pequenos deslocamentos relativos entre a barra e a massa de concreto que a envolve, essa ligação é destruído.

A Figura 2.14 mostra um cubo de concreto moldado sobre uma placa de aço. A ligação entre os dois materiais se dá por adesão. Para separá-los, há necessidade de se aplicar uma ação representada pela força F_{b1} . Se a força fosse aplicada na horizontal, não se conseguiria dissociar a adesão do comportamento relativo ao atrito. No entanto, a adesão existe independente da direção da força aplicada.

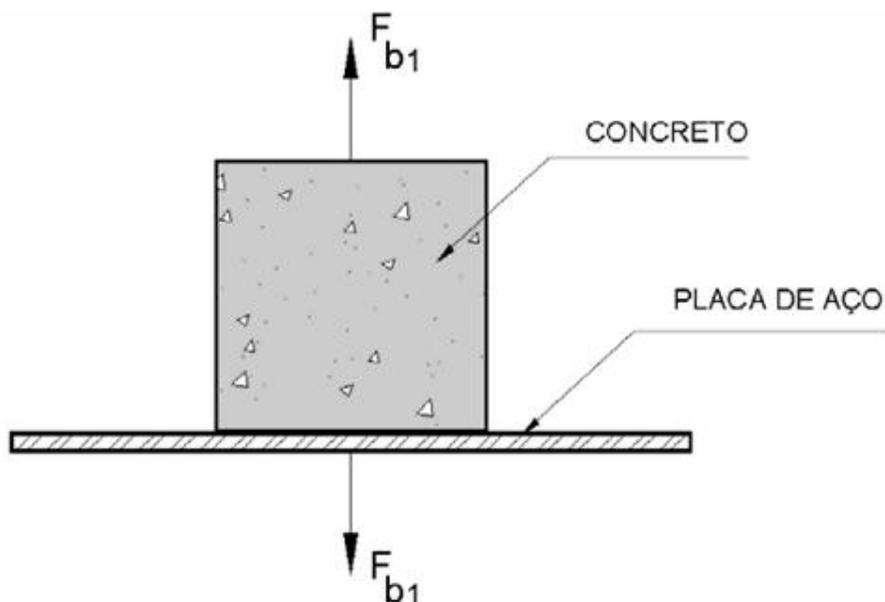


Figura 2.14 – Aderência por adesão

2.3.1.2 Aderência por Atrito

Por meio do arrancamento de uma barra em um bloco concreto (Figura 2.15), verifica-se que a força de arrancamento F_{b2} é maior do que a força F_{b1} mobilizada pela adesão. Esse acréscimo é devido ao atrito entre a barra e o concreto.

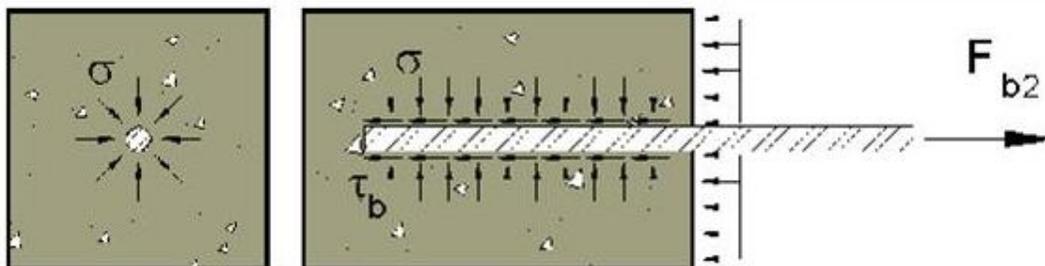


Figura 2.15 – Aderência por atrito

O atrito manifesta-se quando há tendência ao deslocamento relativo entre os materiais. Depende da rugosidade superficial da barra e da pressão transversal σ ,

exercida pelo concreto sobre a barra, em virtude da retração. Em barras curvas ou em regiões de apoio de vigas em pilares, aparecem acréscimos dessas pressões de contato, que favorecem a aderência por atrito.

Na Figura 2.15, a oposição à ação F_{b2} é constituída pela resultante das tensões de aderência (τ_b) distribuídas ao longo da barra.

2.3.1.3 Aderência Mecânica

A aderência mecânica é devida à conformação superficial das barras. Nas barras de alta aderência (Figura 2.16), as nervuras mobilizam forças localizadas, aumentando significativamente a aderência.

A eficiência dessa ligação pode ser convenientemente quantificada através da relação tensão de aderência *versus* deslizamento, a qual representa a variação da tensão que surge na interface do aço com o concreto, relacionada ao deslocamento relativo entre a barra da armadura e o concreto envolvente. Valores máximos desse deslizamento podem ser usados para definir a destruição da aderência, geralmente associados a um estado de deformações e fissuração.

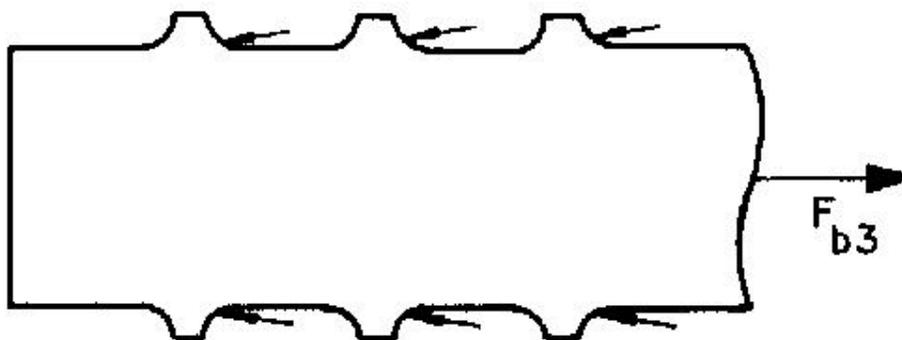


Figura 2.16 – Aderência mecânica em barras nervuradas

2.3.2 Tensão de Aderência

Para uma barra de aço imersa em uma peça de concreto, como a indicada na Figura 2.17, a tensão média de aderência é dada por:

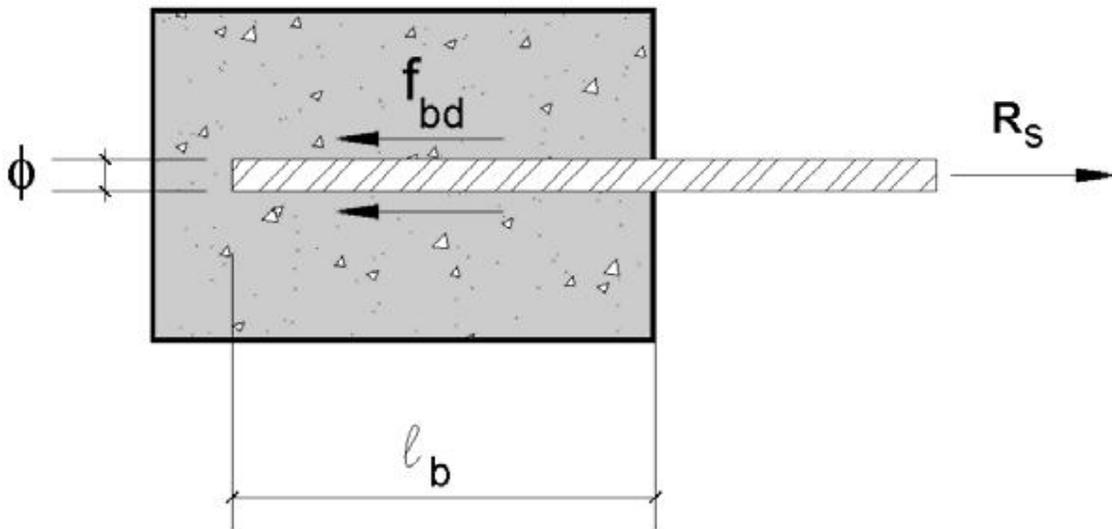


Figura 2.17 – Tensão de aderência

$$\tau_b = \frac{R_s}{\pi \cdot \Phi \cdot l_b}$$

Onde:

R_s : é a força atuante na barra;

Φ : é o diâmetro da barra;

l_b : é o comprimento de ancoragem.

2.3.3 Fatores que Influenciam a Aderência do Cimento

A tensão de aderência pode ser definida como sendo a relação entre a força atuante na barra e a superfície da barra aderente ao cimento. Porém, existem vários fatores que podem intervir na sua quantificação e influenciar o comportamento da aderência. Seguem abaixo alguns fatores que devem ser levados em consideração no dimensionamento e análise, indicando com que magnitude eles agem sobre a aderência [FREITAS, 2007].

2.3.3.1 Relação água/cimento

São poucos os pesquisadores que apresentam estudos sobre a influência da relação água/cimento na aderência. Como regra geral, pode ser estabelecido que qualquer alteração nesta relação que não altere a resistência à compressão nem a resistência à tração do concreto, também não alterará seu comportamento na aderência.

Em confronto com essa regra Ribeiro (1985), verificou que o melhor comportamento na aderência acontece quando se diminui a relação água cimento.

2.3.3.2 Idade de Carga

A influência da idade de carga sobre a aderência é a mesma que sobre a resistência à compressão ou à tração do cimento [RIBEIRO, 1985]

Outra afirmação feita é que nas barras nervuradas, a idade de carga influencia de forma significativa as características de aderência; no entanto, o

mesmo não ocorreu para as barras lisas, pois com o aumento da resistência à compressão, a resistência de aderência permaneceu a mesma.

2.3.3.3 Resistência Mecânica do Cimento

A resistência mecânica do cimento é um dos fatores que influenciam de maneira mais significativa à resistência de aderência. De modo geral, quanto maior a resistência mecânica do cimento, maiores serão os esforços de aderência que o cimento poderá suportar na interface aço-cimento.

De acordo com [MONTEIRO, 2002], que realizou ensaios de aderência do tipo *pull out test*, em corpos de prova com diferentes níveis de resistência, a resistência à compressão do cimento exerce um papel importante na resistência de aderência.

A resistência à tração do concreto é o fator principal que condiciona a resistência de aderência quando a ruptura ocorre por fendilhamento. No entanto, no caso em que ocorre ruptura por arrancamento, o fator determinante é a resistência de compressão do cimento [VIEIRA, 1994].

[BARBOSA, 1998] evidencia o aumento da resistência da ligação de aderência com o aumento da resistência do cimento que envolve a armadura.

A presença de sílica aumenta a resistência à compressão e de aderência do cimento. Esse aumento na resistência da aderência é atribuído a densificação e a diminuição da espessura da zona de transição entre o cimento e a barra de aço [BARBOSA, 2002].

O ensaio de arrancamento padrão, embora seja de simples execução, possui uma série de desvantagens. O cimento fica confinado na base de apoio para a execução do ensaio, não permitindo a fissuração ou a expansão transversal do prisma de cimento e promovendo um confinamento na armadura. Isto faz com que os resultados não sejam representativos para outros elementos estruturais. Porém, esses ensaios fornecem resultados satisfatórios, tanto qualitativos quanto quantitativos para a pesquisa, pois permitem uma observação simples e precisa dos fenômenos que influenciam a aderência. A figura 2.18 mostra as tensões principais nos ensaios de arrancamento padrão.

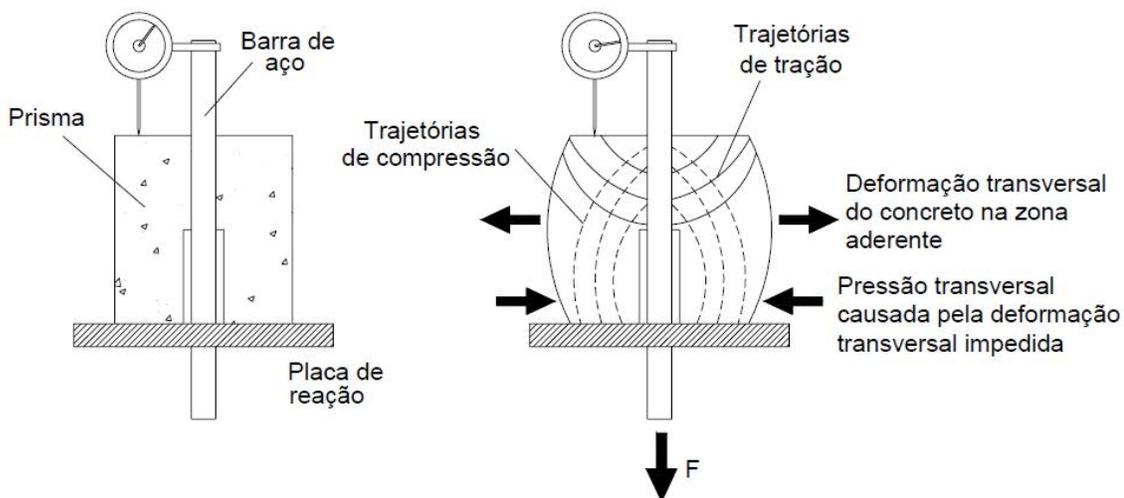


Figura 2.18 – Tensões principais no ensaio de arrancamento padrão [FILHO, 2006].

A figura 2.19 mostra a variação da resistência de aderência, do deslizamento, das tensões na barra de aço e os limites para adesão, resistência ao atrito e o pós-pico até o arrancamento da barra do comportamento do ensaio para concretos de baixa resistência à compressão.

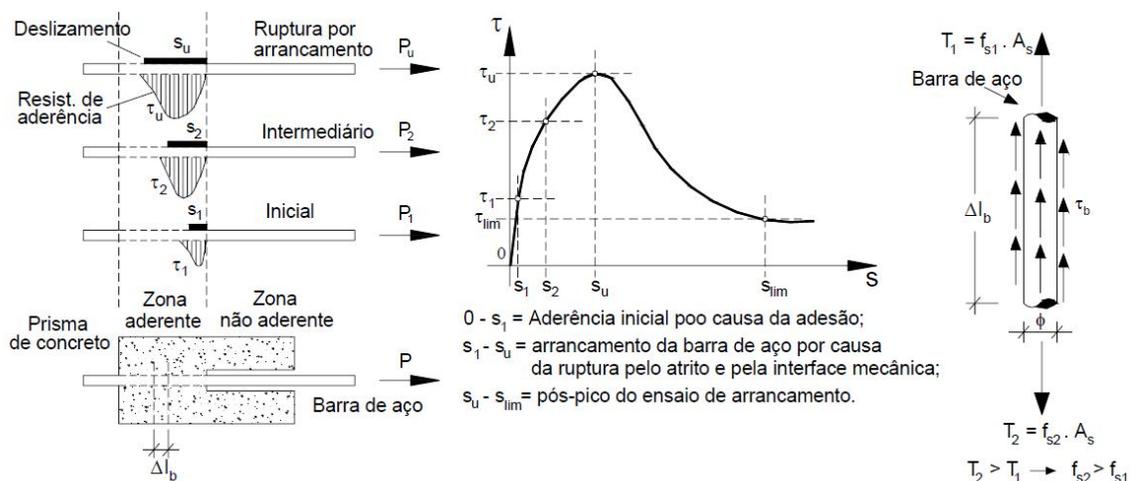


Figura 2.19 – Comportamento da resistência de aderência e do deslizamento nos ensaios de arrancamento [FILHO, 2006].

2.3.3.4 Diâmetro da Barra

Diversas pesquisas experimentais foram realizadas para analisar a influência do diâmetro da barra no comportamento da aderência. De acordo com [Ribeiro, 1985], o diâmetro da barra não tem influência no comportamento de aderência.

O código com o ACI *Committee* 408 considera a tensão de aderência independentemente do diâmetro da barra, sendo esta uma variável de menor importância, desde que o recobrimento e o comprimento de ancoragem sejam proporcionais ao diâmetro da barra.

Ribeiro (1985) realizou uma interpretação dos resultados dos testes tipo *pull out test* e *beam test*, realizados por Soretz (1972), e observou-se que não existem diferenças significativas entre os valores de tensão de aderência desenvolvidas por diferentes diâmetros de barra.

No entanto, Ducatti (1993), ao estudar o efeito da aderência de barras nervuradas de diferentes diâmetros, constatou que a resistência de aderência diminui quando o diâmetro da barra aumentou. Segundo o autor, a justificativa para tal fato possivelmente está ligada à espessura da zona de transição, que é mais grossa nas barras de maior diâmetro. O aumento do diâmetro da seção transversal da barra de aço implica maiores alturas das nervuras. Com isso tem-se um maior acúmulo de água na região das nervuras, proporcionando uma zona de transição com espessura e relação água/cimento maiores. Este aumento enfraquece a ligação entre a pasta de cimento e a barra, tornando-a mais porosa, facilitando assim o esmagamento por compressão pelas nervuras.

Barbosa (2002) a partir do estudo de outros autores sobre a aderência aço-cimento, segundo os quais há uma redução na tensão máxima da aderência com o incremento do diâmetro das barras, pesquisou sobre a influência deste diâmetro no processo. Os ensaios realizados seguiram a CEB RC6 (1983), ensaio *pull out test*. Com os resultados obtidos a autora verificou que à medida que aumenta o diâmetro da barra a tensão de aderência aumenta. A afirmação contrária desse fato, constatada por diversos autores Ducatti (1993), Soroushian et al., (1991), Reynolds e Beddy (1982) se baseiam na espessura da zona de transição, mais grossa nas barras de maior diâmetro, a qual aliada às maiores dimensões das nervuras (transversais e longitudinais) retêm mais água de amassamento na face inferior da

barra provocando uma exsudação interna e enfraquecendo a ligação cimento-aço. Salienta-se que esse comportamento, de acordo com a autora, parece estar diretamente relacionado ao adensamento do cimento e não à espessura da zona de transição.

2.3.3.5 Estado Superficial das Barras

O estado superficial das barras lisas, onde a resistência de aderência está ligada à adesão, tem influência significativa sobre a aderência que elas possam desenvolver [VIEIRA, 1994]. De acordo com o CEB 151 (1982), as barras lisas contaminadas com desmoldante praticamente não apresentam aderência. No entanto, conforme CEB 118 (1979) a oxidação na barra proporciona um aumento na resistência de aderência.

Para barras nervuradas, onde a adesão representa uma pequena parcela da resistência da aderência, o estado superficial da barra não influencia nessa resistência.

Kemp, Bresny e Unterspan, *apud* Ribeiro (1985), realizaram ensaios com barras nervuradas com diferentes condições de superfície tais como: oxidadas ao ar, lubrificadas, com rugosidade obtida artificialmente, oxidadas na água salgada e compararam os resultados obtidos com os das barras normais. Os autores chegaram à conclusão de que o comportamento da aderência foi basicamente o mesmo, a não ser para as barras com rugosidade obtida artificialmente, as quais obtiveram uma melhor aderência.

2.4 ADIÇÕES POLIMÉRICAS AO CIMENTO

Pastas de cimento do tipo Portland são usadas para isolamento de poços de petróleo. Esse procedimento é realizado por meio do bombeio da pasta no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e

vedação eficiente e permanente. Para isso o comportamento reológico da pasta de cimento é um componente de extrema importância para o processo de cimentação de poços de petróleo. Atualmente, diversos materiais alternativos são utilizados em pastas para cimentação, objetivando a modificação e a melhoria de suas propriedades, principalmente no que diz respeito ao aumento de fluidez. Isso pode ser alcançado por meio da utilização de novos aditivos do tipo plastificantes, capazes de suportar as diversas condições de poços, promovendo às pastas propriedades compatíveis às condições encontradas, permitindo, ainda, um tempo suficiente de bombeabilidade para a completa execução do serviço de cimentação.

Atualmente, diversas inovações tecnológicas têm sido introduzidas e um grande número de adições minerais e orgânicas passaram a ser empregadas na produção de compostos especiais, destinados a aplicações cada vez mais específicas. Com o objetivo de se obter pastas de cimento com as características desejadas para sua utilização em poços de petróleo, um ou mais aditivos são adicionados às mesmas.

A aplicação de polímeros com a função de aumentar a fluidez e melhorar o comportamento visco-plástico de compostos à base de cimento Portland constitui uma prática bastante antiga. Ela surgiu da necessidade de proporcionar aos materiais à base de cimento, um melhor desempenho em aplicações nas quais eram exigidas maior capacidade de absorção de energia e maior resistência à tração.

Para se entender o mecanismo de mistura entre o cimento Portland, a água e algum tipo de polímero, deve-se levar em consideração duas importantes e necessárias reações químicas: a hidratação do cimento Portland e o processo de polimerização. Em alguns casos a polimerização não ocorre, como é o caso de polímeros lançados na forma de pré-polímero e/ou na forma de látex sintético. Mas de um modo geral, as duas reações ocorrem e, em princípio e hipoteticamente, pode-se supor que uma reação não interferirá na outra. Esta não é exatamente a verdade, pois o fato da água ser uma molécula fortemente polar é um indicador de que tal hipótese não será corroborada. Esta questão leva a uma aparente contradição: o cimento Portland (material anidro) só hidrata na presença de água e o processo de polimerização é retardado e até bloqueado pela presença da água (material polar). Embora as duas situações sejam verdadeiras, a mistura destes dois materiais resulta na hidratação do cimento Portland acompanhada da polimerização parcial do polímero. Experimentalmente, ensaios realizados em

caráter estritamente preliminar e anteriores a esta pesquisa, mostraram que pastas resultantes da inclusão de poliuretanas apresentaram substancial aumento de sua tenacidade.

Da literatura se sabe que o cimento Portland, por ser material cerâmico, não apresenta tenacidade significativa, isto leva à conclusão óbvia de que, se o processo de polimerização não ocorre em sua totalidade, algumas cadeias poliméricas são formadas e são elas, especificamente, que incrementam a tenacidade do material, principalmente quando submetido a esforços de tração que despertam, conseqüentemente, tensões de tração. Estes resultados parciais revelam uma conclusão, a priori, interessante: não é necessário que haja a completa polimerização para que se ganhe tenacidade e resistência à tração, pois apenas uma fração deste processo é suficiente para um incremento desejado destas propriedades [Bezerra, 2006].

Estas constatações também são observadas por vários pesquisadores. OHAMA (1991) apresenta um trabalho que trata da interação entre as partículas de cimento Portland durante o processo de hidratação, desde as partículas que ainda não foram hidratadas até aquelas que já começam a formar hidratos.

Um fator complicador deste processo é a presença de aditivos do tipo dispersante, plastificante ou superplastificante. Ao ser preparada, a pasta de cimento Portland instantaneamente desencadeia o processo de hidratação. Por um lado, a primeira fase a ser hidratada, como já referido neste capítulo, é o C_3A . Entretanto, a presença de sulfato de cálcio, em alguma de suas formas (sulfato de cálcio bi-hidratado, sulfato de cálcio hemi-hidratado e anidrita) impede que esta reação seja instantânea, retardando sua hidratação. Por outro lado, os dispersantes, que são cadeias poliméricas longas e pesadas, também entram em contato com as fases do cimento Portland, principalmente com o C_3A . O fator complicador, então, está na interação que ocorrerá entre estes três compostos: o sulfato de cálcio, o dispersante e o C_3A . Se a solubilidade dos íons de sulfato de cálcio for maior que a solubilidade do dispersante, este ficará livre para envolver as partículas do cimento Portland, reduzindo a viscosidade do sistema como um todo, que é sua finalidade maior. No entanto, caso a solubilidade do dispersante seja maior que a dos íons de sulfato de cálcio, o dispersante será consumido através da reação com o C_3A e não sobrarão dispersante suficiente para envolver as partículas de cimento e, conseqüentemente, reduzir a viscosidade. Neste caso, diz-se que

existe incompatibilidade entre o dispersante e o cimento Portland (NEVILLE, 1997 apud BARBOSA, 1998). Portanto, sempre que pastas forem ser testadas, a compatibilidade entre o dispersante e o cimento Portland deve ser verificada, para que se possa identificar quais dispersantes conseguem, efetivamente, reduzir a viscosidade da pasta.

Além de promover uma melhoria das características viscoelásticas das pastas de cimento, os polímeros também podem melhorar a sua flexibilidade. Eles podem ser de origem sintética (produzidos a partir do petróleo que é uma fonte finita e esgotável, cuja possível escassez alarma a todos os continentes), ou natural (materiais renováveis, originários de fontes inesgotáveis e renováveis), como por exemplo: cana-de-açúcar, milho, batata, trigo, dentre outros.

O Brasil, dentre outros países, devido à grande dimensão territorial, características de clima, diversidade e natureza predominantemente agrícola, apresenta um imenso potencial a ser explorado na área de biopolímeros. Julga-se, assim, que os estudos com biopolímeros nacionais, aliados as competências complementares, permitirão a utilização racional, o aproveitamento comercial e a ampliação das áreas de aplicação, possibilitando a valorização agrícola assim como a introdução de novos produtos de origem natural, a abertura de novas fronteiras de pesquisa no país e, especialmente, a valorização de nossos polímeros naturais [Garcia, 2007].

2.4.1 Química dos Poliuretanos

Os poliuretanos são polímeros que contêm o grupo uretano (também denominado carbonato). O grupo uretano resulta da reação do grupo isocianato (NCO) com o grupo hidroxila (OH) conforme representado na figura 2.20. De salientar, que o grupo uretano não é na maior parte dos casos, o grupo funcional majoritário. A gama alargada de propriedades destes materiais advém da capacidade de incorporar outros grupos funcionais na cadeia do polímero.

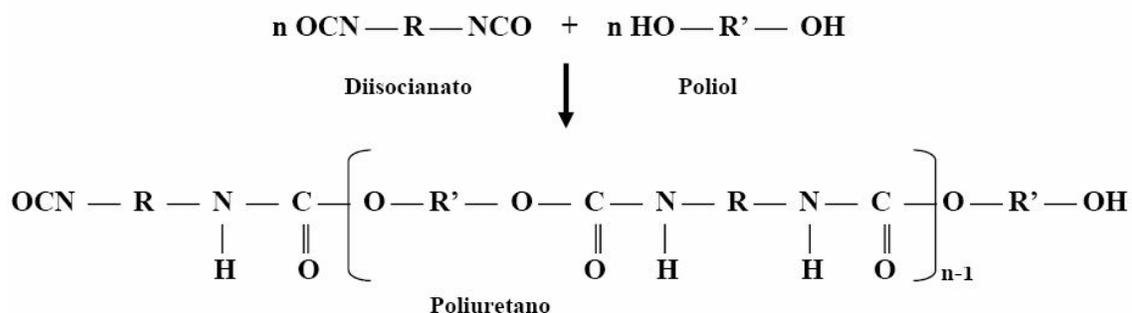


Figura 2.20 – Reação genérica de formação de um poliuretano.

Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na sua constituição átomos de hidrogênio ativos, como é o caso da reação com os álcoois para formar ligações uretano. Apresentam também a capacidade de reagir com aminas formando uréias. A reação com água forma um intermediário que depois se decompõe numa amina e CO₂.

Por reação com ácidos orgânicos forma uma amida e também liberta CO₂. Em determinadas condições de síntese, o grupo isocianato tem a capacidade de reagir com o grupo uretano formando alofanatos e com os grupos uréia formando biuretos. Estes grupos introduzem pontos de reticulação química no poliuretano. De referir que quando se pretende obter poliuretanos lineares, deve evitar-se a formação destas ligações.

Os alofanatos formam-se a baixas temperaturas (na presença de isocianato em excesso), mas também a temperaturas entre 120-150 °C. A formação de biuretos ocorre a temperaturas entre 100-150 °C. A estabilidade térmica das ligações alofanato e biureto é baixa, dissociando-se nos seus componentes originais acima de 150 °C (Petrovic et al., 1991). A tabela 2.6 apresenta um resumo das reações onde intervém o grupo isocianato mostrando as fórmulas estruturais dos grupos formados.

Os poliuretanos lineares são obtidos a partir da reação de monômeros difuncionais (diisocianatos e diois). Os diisocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos e os diois (na realidade poliois) podem ser de dois tipos principais: de base poliéster ou base poliéter. De forma a evitar o aparecimento de reticulação (formação de grupos alofanato e biureto), a temperatura de síntese não deve exceder os 80 °C (Lamba et al., 1998).

Outra das variáveis a controlar é a razão de grupos reativos NCO/OH. A influência da natureza do álcool é importante na medida em que está diretamente relacionada com a sua reatividade. Um álcool primário é mais reativo que um secundário, que por sua vez é mais reativo que um terciário. Relativamente a outros compostos que tenha um hidrogênio ativo, a reatividade relativa com grupo isocianato é a seguinte:



Tabela 2.6 - Principais reações do grupo isocianato

<i>Reagentes</i>	<i>Reações</i>	<i>Tipos de Ligações</i>
Alcoóis	$R-NCO + R'-OH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	Uretano
Aminas	$R-NCO + R'-NH_2 \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR'$	Uréia
Água	$R-N=C=O + H-O-H \Rightarrow$ $\left[\begin{array}{c} R-N-C-OH \\ \quad \\ H \quad O \end{array} \right] \Rightarrow RNH_2 + CO_2^{\uparrow}$	Uréia
	$R-N=C=O + RNH_2 \Rightarrow R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R$	
Ácidos	$R-NCO + R'-COOH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' + CO_2^{\uparrow}$	Amida
Uretanos	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \Rightarrow RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ $ $ $CONHR$	Alofanato
Uréias	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R' \Rightarrow RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R'$ $ $ $CONHR$	Biureto

2.4.1.1 Adições de Poliuretana em Dispersão Aquosa

Os látex poliméricos são partículas poliméricas dispersas em meio aquoso. Estes látices são geralmente, classificados em um dos três tipos de cargas das partículas poliméricas, que segundo MERLIN *et al* (2005) são determinados pelo tipo de tensoativo utilizado na produção das mesmas, e podem ser Catiônica (carregado positivamente), Aniônica (carregado negativamente) e Não iônica (não carregada). Em geral, estes látices poliméricos são sistemas co-poliméricos de dois ou mais diferentes monômeros. Temos como exemplo: látex elastomérico, termoplástico, acrílico, poliuretânico, e etc.

O látex é composto de partículas poliméricas esféricas (200 a 500nm em diâmetro) e pode ter no máximo 50% de sólidos. O uso de látex em cimento Portland vem ocorrendo desde 1920, com o látex de borracha natural adicionado a concreto e argamassa [NELSON, 1990].

A modificação de uma pasta de cimento pela adição de um látex polimérico é governada pela hidratação do cimento e pelo processo de formação de um filme polimérico nas suas fases aglomeradas. O processo de hidratação do cimento normalmente precede o processo de formação do filme polimérico pela coalescência das partículas de polímero no látex polimérico (BLACKLEY, 1998; SAKAI, 1995). Em ambos os casos, uma fase co-matriz é formada pela hidratação do cimento e pela formação do filme polimérico, de acordo com o modelo simplificado apresentado na Figura 2.21.

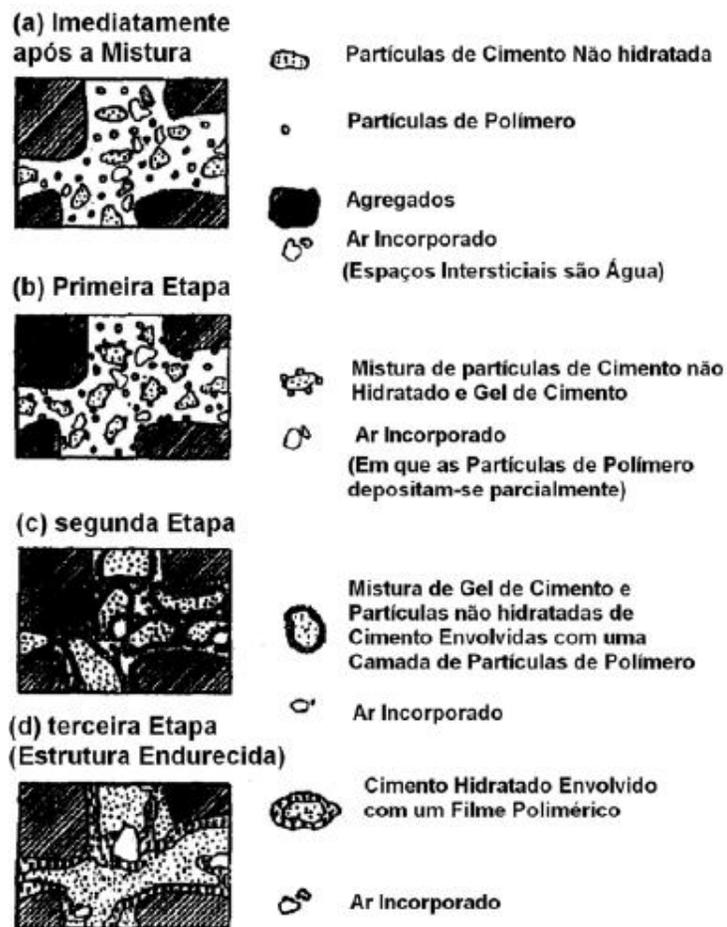


Figura 2.21 - Modelo Simplificado da Formação da Comatriz Cimento-Polímero (OHAMA, 1998).

As partículas esféricas de polímero (adicionado ao cimento sob forma de emulsão), independentemente, ocupam a interface entre as partículas do cimento e os hidratos formados em torno das partículas do polímero, após ocorrer o enrijecimento dos aglomerados de cimento (SAKAI, 1995), como pode ser observado por meio da Figura 2.22.

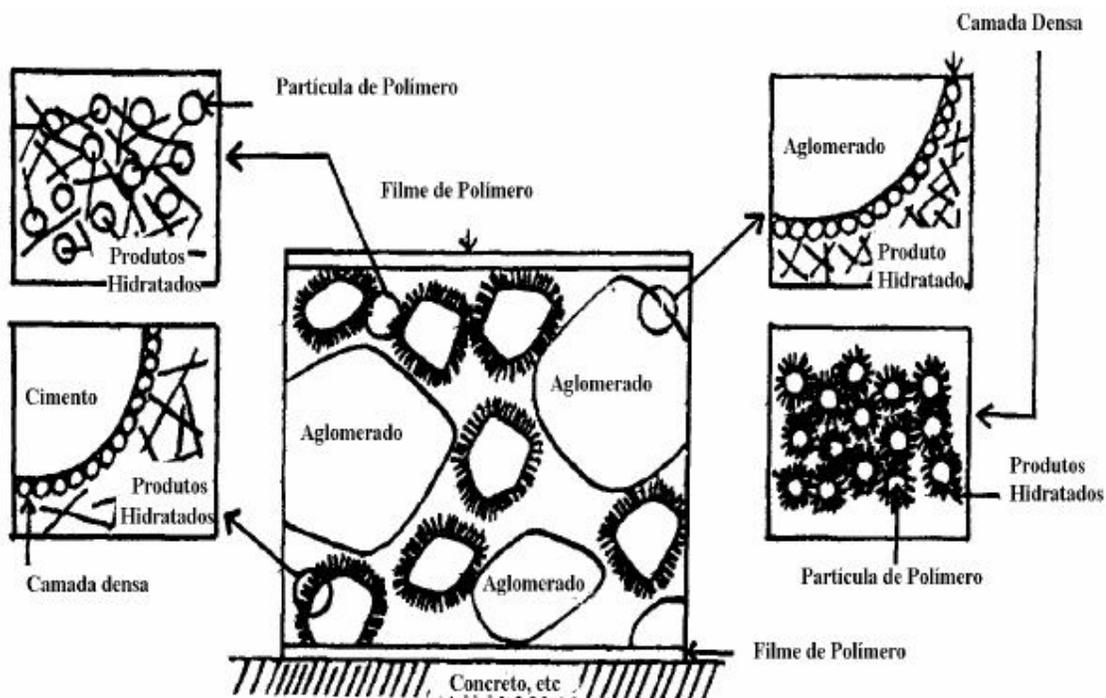


Figura 2.22 - Modelo do Mecanismo de Modificação em Sistemas Cimento/Polímero (SAKAI, 1995).

Dispersão aquosa de poliuretano (PUD) é uma tecnologia recente que vem sendo usada devido à preocupação com o meio ambiente. Os poliuretanos têm boas propriedades mecânicas e químicas e estas podem ser ajustadas conforme os constituintes da cadeia, o tamanho do segmento flexível, razão NCO/OH, entre outros parâmetros (Jang et al., 2002).

A extensão de cadeia é uma etapa muito importante no processo da PUD. Dados da literatura mostram que a concentração de extensor de cadeia não influi na formação da partícula quando a adição do pré-polímero na água é seguida de extensão de cadeia depois da dispersão (Nanda et al., 2005).

Geralmente, a extensão de cadeia é feita logo após a etapa da dispersão, ou seja, o polímero está em contato com água onde a micela está sendo formada e neste caso a extensão de cadeia pode acontecer, principalmente, na superfície da partícula do que entre as partículas, considera-se também que parte dos NCO livres sofram reação com água (Cheong et al., 2002; Jhon et al., 2000).

Sua vantagem é que na fabricação, não se utiliza solventes, conseqüentemente, diminui a toxicidade. Elas são constituídas de poliuretano/uréias lineares, de alto peso molecular, dispersos em água. Os PU's devem ser modificados para formar dispersões estáveis em água, pela incorporação de grupos (PU ionoméricos), que atuam como emulsificantes internos. Tanto grupos aniônicos, catiônicos e não iônicos podem ser utilizados. Os grupos aniônicos, normalmente são carboxilatos ou sulfonatos. As PUD's não iônicas são preparadas pela introdução no PU de segmentos hidrofílicos de poliéter [poli(óxido de etileno)] monofuncional de peso molecular médio (Lee *et al*, 2005; Vilar, 2004).

Uma dispersão aquosa de poliuretano (DPU) é um sistema coloidal binário no qual as partículas do PU são dispersas em uma fase aquosa contínua. O tamanho de partícula tende a ficar entre 20 – 200 nm, e as partículas têm alta energia superficial, resultando numa elevada tendência para formação do filme depois da evaporação da água. A estabilidade coloidal (tempo de prateleira) do DPU é influenciada pela sua distribuição do tamanho de partícula. Basicamente, PUs são hidrofóbicos e o grau de hidrofobicidade é um dos fatores chaves determinantes da distribuição do tamanho de partícula no DPU. Essas partículas devem ter um tamanho relativamente regular para formar uma DPU estável.

O polímero PU pode ser disperso em água com a ajuda de um colóide protetor, um emulsificante externo ou pela modificação estrutural. Os primeiros dois métodos sofrem algumas desvantagens, porque requerem uma elevada força de cisalhamento para dispersar o polímero, que resulta em partículas grosseiras e em baixa estabilidade da dispersão. Por outro lado, por modificação estrutural, isto é, modificando a cadeia hidrofóbica pela inserção de grupos hidrofílicos, que são chamados de emulsificantes internos, tem-se vantagem sobre os outros métodos:

- ✓ O PU modificado pode ser disperso sob circunstâncias mais brandas;
- ✓ Dispersões com tamanho de partícula menor são obtidas e a estabilidade da dispersão é conseqüentemente aumentada;
- ✓ Os filmes formados por essa dispersão apresentam maior resistência a solventes e à água.

Os grupos iônicos presentes no PU fornecem a habilidade de dispersar Pus em água, normalmente produzindo dispersões estáveis. Em água, o efeito estabilizador dos sítios iônicos é devido à formação de diminutas esferas que contém um núcleo de segmentos agregados hidrofóbicos e uma camada fronteira carregando os grupos iônicos. O resultado é um surpreendente hidrosol ou dispersão aquosa [CHATTOPADHYAY, 2007].

Dependendo do tipo de emulsificante interno incorporado, as dispersões podem ser classificadas como aniônicas, catiônicas (Figura 2.23) ou não-iônicas. As dispersões aniônicas predominam comercialmente e o emulsificante utilizado é um diol com um grupo iônico (carboxilado, sulfonado, ou sal de amônio quaternário). Esses grupos hidrofílicos são neutralizados formando sais.

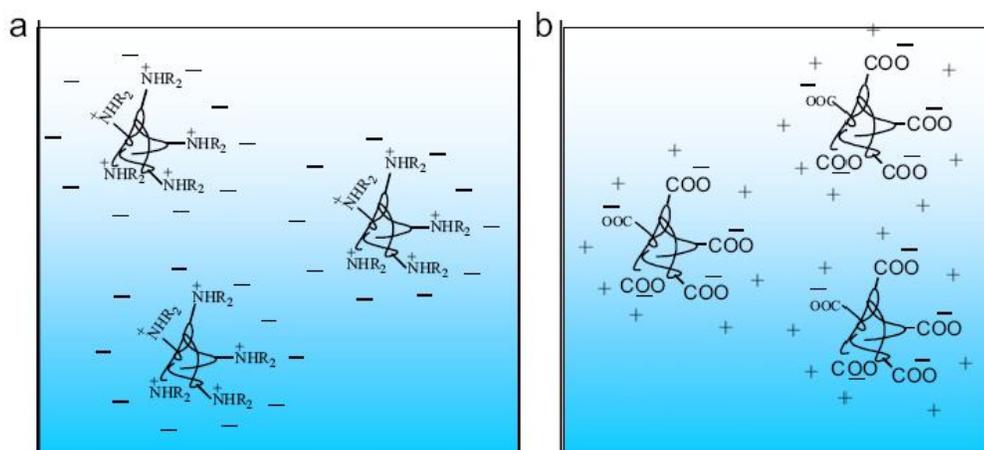


Figura 2.23 – Diagrama esquemático das micelas formadas por (a) poliuretanos catiônicos e (b) poliuretanos aniônicos em água [CHATTOPADHYAY, 2007].

2.4.1.2 Emulsionante Interno

Os emulsionantes internos são incorporados por reação química na cadeia do prepolímero possibilitando a sua dispersão em água. A concentração de emulsionante no polímero influencia, para além das propriedades da dispersão final, o processo de dispersão em água. Para concentrações elevadas, o polímero pode

adquirir propriedades de solubilidade total e para baixas concentrações pode considerar-se apenas dispersável.

Os grupos hidrofílicos dos emulsionantes podem ser de natureza iônica ou não iônica. No primeiro caso podem ainda subdividir-se em aniônicos e catiônicos.

A estabilidade das dispersões baseadas em emulsionantes iônicos é justificada pela repulsão eletrostática entre as partículas. A repulsão eletrostática tem origem nos grupos iônicos que formam a camada elétrica dupla na superfície das partículas. No caso dos emulsionantes internos não iônicos, as partículas são estabilizadas por cadeias de um composto hidrofílico (figura 2.24).

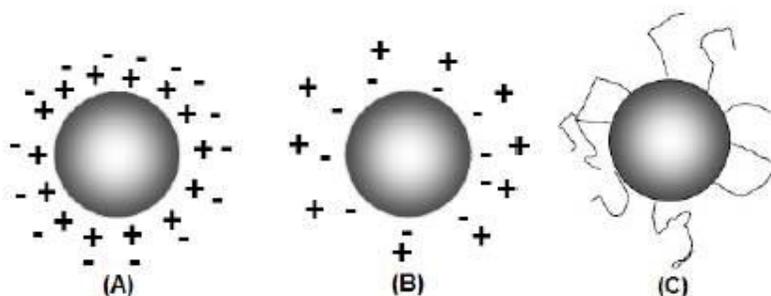


Figura 2.24 – Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniônico, (B) catiônico e (C) não iônico.

Emulsionantes Internos Aniônicos

Os emulsionantes internos aniônicos são estruturalmente mais apropriados para a síntese de PUD, dado que conferem maior estabilidade à dispersão, o que justifica a sua vasta aplicação nos produtos disponíveis no mercado. A escolha do emulsionante interno é feita de acordo com os requisitos da aplicação final, uma vez que, o grupo iônico predominante afeta várias propriedades (estabilidade da formulação, adesão, absorção de água e a estabilidade eletrolítica [Markusch e Tirpak, 1990].

De acordo com a literatura, os emulsionantes internos aniônicos mais utilizados são compostos que originam grupos carboxilato ou sulfonato. Os mais referidos são o ácido dimetilol propiônico (DMPA), o ácido N-(2-aminoetil)-2-

aminoetano sulfônico (AAS). Recentemente surgiram algumas referências ao ácido dimetilol butanóico (DMBA). Nas figuras 2.25, 2.26 e 2.27 estão representadas as estruturas moleculares do DMPA, DMBA e AAS, respectivamente.

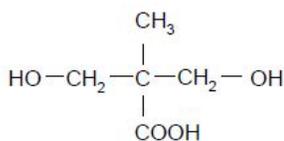


Figura 2.25 - Estrutura molecular do DMPA.

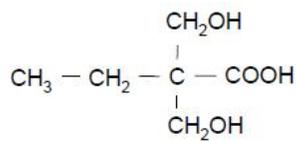


Figura 2.26 - Estrutura molecular do DMBA.

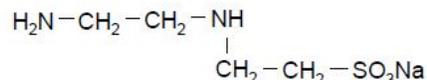


Figura 2.27 - Estrutura molecular do AAS.

Entre os emulsionantes aniônicos utilizados, o DMPA é o mais referido. Apresenta a grande vantagem de o grupo COOH estar localizado numa posição estereoquímica que favorece a sua proteção, impedindo a reação deste com os grupos isocianato. A dispersão em água é feita após a ativação dos grupos iônicos por neutralização com uma amina (Markusch e Tirpak, 1990).

Existem alguns estudos que comparam a influência do DMPA e AAS nas propriedades finais das PUD (Markusch e Tirpak, 1990). Os resultados indicam que as PUD que contêm AAS têm maior estabilidade eletrolítica, enquanto as PUD à base de DMPA produzem filmes com dureza e resistência à abrasões superiores. Portanto, é previsível que as PUD para revestimentos de madeira contenham DMPA enquanto as PUD para aplicação em têxteis contenham AAS.

Emulsionantes Internos Catiônicos

Os emulsionantes internos catiônicos funcionam de forma semelhante aos emulsionantes aniônicos sendo, contudo, pouco utilizados e referidos na literatura (Sundar et al., 2004).

Em geral, este tipo de emulsionantes contém grupos amina terciário. Os grupos amina são convertidos em cátions por adição de ácidos fortes (protonação) ou agentes alquilantes (quaternização) (Peres-Limiñana et al., 2005). Os compostos mais utilizados como emulsionantes internos catiônicos são a N-metil dietanolamina (NMDEA) e a trietanolamina (TETHA). Nas figuras 2.28 e 2.29 estão representadas as estruturas moleculares da NMDEA e TETHA, respectivamente.

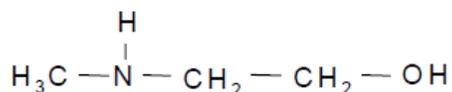


Figura 2.28 - Estrutura molecular da NMDEA.

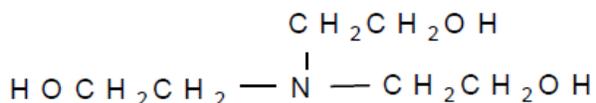


Figura 2.29 - Estrutura molecular da TETHA.

Emulsionantes Internos Não iônicos

O emulsionante interno não iônico mais utilizado na síntese de PUD é o óxido de polietileno (Peres-Limiñana et al., 2005). Comparativamente com os emulsionantes iônicos, este tipo de emulsionante não é muito utilizado dado que exige uma incorporação elevada de óxido de polietileno na cadeia molecular do poliuretano de forma a garantir uma dispersão estável. Quanto maior for a quantidade de óxido de polietileno presente na cadeia molecular do poliuretano (figura 2.30), maior é a sensibilidade na presença de água (Kim, 1996).

Nas tabelas 2.7 e 2.8 estão resumidas as vantagens e desvantagens da utilização dos emulsionantes iônicos (aniônicos e catiônicos) e não iônicos.

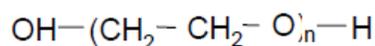


Figura 2.30 - Estrutura molecular do óxido de polietileno.

Tabela 2.7 – Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iônicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade mecânica e química • Boa capacidade de formação do filme • Boas propriedades adesivas 	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilidade da dispersão, na presença de electrólitos • Coagulação da dispersão a baixas temperaturas

Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes não iônicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade mecânica e química (presença de solventes e/ou electrólitos) • Boa estabilidade a baixas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilidade dos filmes na presença de água • Instabilidade da dispersão a temperaturas elevadas • Propriedades adesivas e capacidade de formação de filme inferiores

Avaliando as vantagens e desvantagens dos emulsionantes iônicos e não iônicos conclui-se que os pontos negativos de um tipo são apresentados como vantagens para o outro tipo (Markuch e Tirpak, 1990). Neste sentido, parece viável considerar a possibilidade de incorporação na mesma PUD, de ambos os tipos de emulsionantes, melhorando significativamente a estabilidade e o desempenho da aplicação final.

2.4.2 Borracha Triturada

No Brasil, a maior parte da borracha produzida industrialmente é usada na fabricação de pneus, correspondendo a 70% da produção. Além disso, ela pode ser empregada em calçados e instrumentos cirúrgicos como, por exemplo, tubos, seringas e outros produtos farmacêuticos.

Atualmente, a maior parte dos pneus é feita com 10% de borracha natural (látex), 30% de petróleo (borracha sintética) e 60% de aço e tecidos (tipo lona), que servem para fortalecer ainda mais a estrutura.

Os pneus foram inventados em 1845, depois que o norte-americano, Charles Goodyear, descobriu casualmente o processo de vulcanização da borracha, quando deixou cair borracha e enxofre no fogão.

Os pneus tornaram-se então, substitutos das rodas de madeira e ferro, usadas em carroças e carruagens. A borracha, além de ser mais resistente e

durável, absorve melhor o impacto das rodas com o solo, o que tornou o transporte mais confortável e funcional.

Em 1993, 0,5% do lixo urbano brasileiro eram de pneus velhos e fora de uso, Hoje são descartados no Brasil em torno de 17 milhões de pneus por ano.

O pneu usado é um resíduo indesejável, que tem se tornado um grande problema para sociedade. No que tange à saúde, ele tem sido um meio de proliferação do mosquito *aedes aegypti*, devido ao acúmulo de água em sua parte interna. Para o meio ambiente, o problema causado pela disposição de pneus em aterros sanitários e lixões é grave, uma vez que eles possuem grande resistência à degradação, podendo levar até 240 anos para se decomporem. Quando se opta pela queima desses pneus, o prejuízo causado ao meio ambiente acontece devido à enorme quantidade de fumaça negra e óleo que penetram e contaminam solos e lençóis d'água.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA conseguiu em agosto de 1999, que o governo brasileiro oficializasse através da resolução nº 258, publicada no Diário Oficial de 2/12/1999, uma destinação final de forma ambientalmente adequada e segura, aos pneumáticos inservíveis, dispondo entre outras coisas, sobre a reciclagem e os prazos de coleta.

Muitas das indústrias pneumáticas têm realizado a coleta destes pneus inservíveis, efetuando a destinação final em instalações próprias ou mediante contratação de serviços especializados de terceiros. Estas instalações deverão atender à legislação ambiental. A resolução 258 proíbe a destinação final de pneus inservíveis em aterros sanitários, mar, rios, lagos ou riachos, terrenos baldios ou alagadiços e queima a céu aberto.

2.4.2.1 Reciclagem e Reutilização de Pneus

Inicialmente os pneus eram feitos de borracha natural e a recuperação dessa borracha era muito comum nas indústrias de borracha. O desenvolvimento de elastômeros sintéticos para substituir a borracha natural tornou o processo de recuperação muito mais caro e complexo [Schuster, 1993]. Uma série de pesquisas descreve várias formas de se aproveitar os pneus usados

2.4.2.1.1 Reciclagem química

Dentre os métodos de reciclagem química podemos citar a *Pirólise*: produção de vapor de óleos, gases (combinação de etileno, propileno e butileno), negro de fumo e compostos aromáticos como benzeno e tolueno; *Gaseificação*: produção de metano; e *Hidrogenação*: Produção de óleos leves, gasolina gases e óleos lubrificantes [Schuster, 1993].

Os métodos de reciclagem química apresentados se utilizam de processos complexos (altas pressões, temperatura controlada) para gerar combustível sólido, líquido e gasoso. Processos mais simples poderiam ser usados para esse fim, como por exemplo a queima direta dos pneus.

2.4.2.1.2 Queima direta

A queima de pneus para gerar energia é considerada uma das melhores alternativas para se reutilizar pneus e vem sendo utilizada na fabricação de cimento. No Brasil, a Companhia de Cimentos Ciminas S.A. /MG, por exemplo, utiliza este método. A incineração de pneus fornece energia da ordem de 8000 Kcal/kg, que é compatível ou acima da energia fornecida com a queima de determinados tipos de carvão. Assim, os pneus podem ser considerados como combustíveis não fósseis, porém, no Brasil, fontes de energia como carvão e gás natural são muito mais baratas [Atal e Levendis, 1995].

2.4.2.1.3 Recauchutagem

Aproximadamente 50% dos pneus descartados tem a possibilidade de ser recauchutados e, no entanto, a falta de inspeção antes do descarte faz com que apenas a metade desses pneus sofram esse processo [KIRK-OTHMER, 1982].

Pneus recauchutados são usados há muito tempo em aeronaves, tratores e caminhões; o mesmo não é observado para pneus de carros de passeio [Schuster, 1993]. Segundo o CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem (1996), a recauchutagem atinge 70% da frota de transportes no Brasil.

2.4.2.1.4 Reutilização do pneu moído

A maioria dos métodos de reciclagem de pneus geralmente utiliza borracha de pneus moída. Uma das maneiras de se aproveitar a borracha de pneu granulada é misturá-la ao asfalto que se utiliza nas estradas. Resultados positivos têm sido observados do uso de borracha de pneu em asfalto: aumento da durabilidade e na resistência à fadiga do material, melhor comportamento perante chuva e tempo frio, resistência à propagação de fissuras, aumento na resistência a abrasão e derrapagem dos pneus, diminuição dos níveis de ruído nas rodovias, redução da reflexão da luz [Schuster, 1993].

Nos Estados Unidos, aproximadamente 480 milhões de toneladas de asfalto são assentados a cada ano. Se em apenas 10% desse total fosse utilizado 3% de borracha de pneu, isto acarretaria na utilização de quase todos os pneus que precisam ser descartados no ano. No entanto, existem restrições mercadológicas quanto ao uso desse material uma vez que este processo é cerca de 35% mais caro que o asfalto convencional.

2.4.2.2 Reutilização de Pneus Usados em Materiais a Base de Cimento

A Borracha de pneu pode ser empregada na construção civil como isolante estrutural, ou seja, para impedir a propagação de tensões, como é o caso de regiões sujeitas a abalos sísmicos. A borracha apresenta uma capacidade de absorver energia 8000 vezes maior que os metais [G.L. Hutchinson e G. Stranaghan, 1990].

Lee et al, (1993) avaliaram a resistência à tração de pasta de cimento com borracha de pneu nas proporções de 5 a 15%, tamanhos de partículas de 0,8 mm e 0,4 mm (Figura 2.31 e 2.32), sem tratamento superficial e tratada com HNO₃ diluído. Observou-se que a resistência à tração do material onde se utilizou 5% de borracha sem tratamento diminuiu 18% e decresceu com o aumento da porcentagem de borracha de pneu utilizada. A inclusão de 5% de borracha tratada ocasionou uma diminuição de 44% na resistência à tração e não se alterou como aumento da quantidade de borracha utilizada. O tamanho de partículas não afetou significativamente o desempenho do material. Diminuição na densidade também foi observada em todos os casos. Para a resistência aos ciclos gelo-degelo foi utilizada borracha sem tratamento com tamanho de 0,2 mm e nas proporções de 10 e 20%. Observou-se uma contradição pois a resistência à flexão do material diminuiu com o aumento dos ciclos em todos os casos, mas a perda de massa diminuiu consideravelmente para os corpos de prova onde se utilizou borracha. Os autores concluíram que a resistência desse material pode ser melhorada com um tratamento superficial adequado da borracha; propriedades como densidade, tolerância a ciclos gelo-degelo, isolamento acústico e térmico podem ser melhoradas com a inclusão da borracha de pneu no cimento.

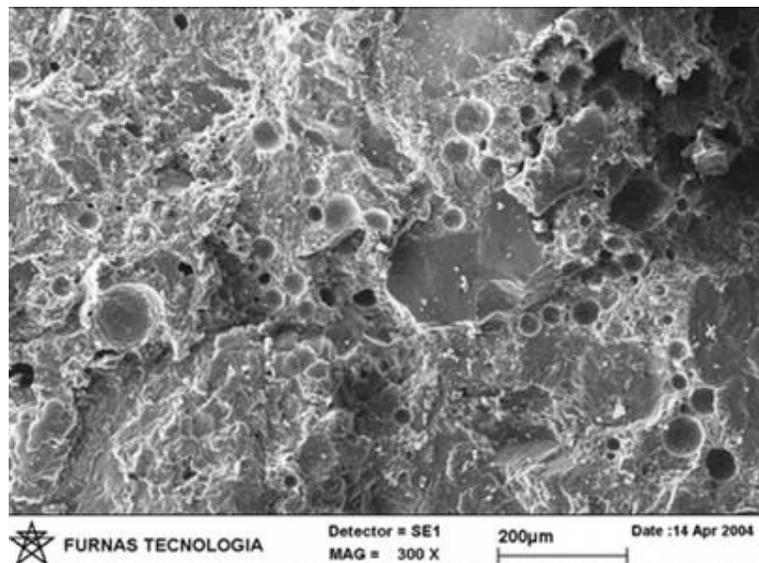


Figura 2.31 – Concreto com 10% de borracha de 0.4 mm sem tratamento superficial. Grande incidência de bolhas de ar [Lee *et al*, 1993].

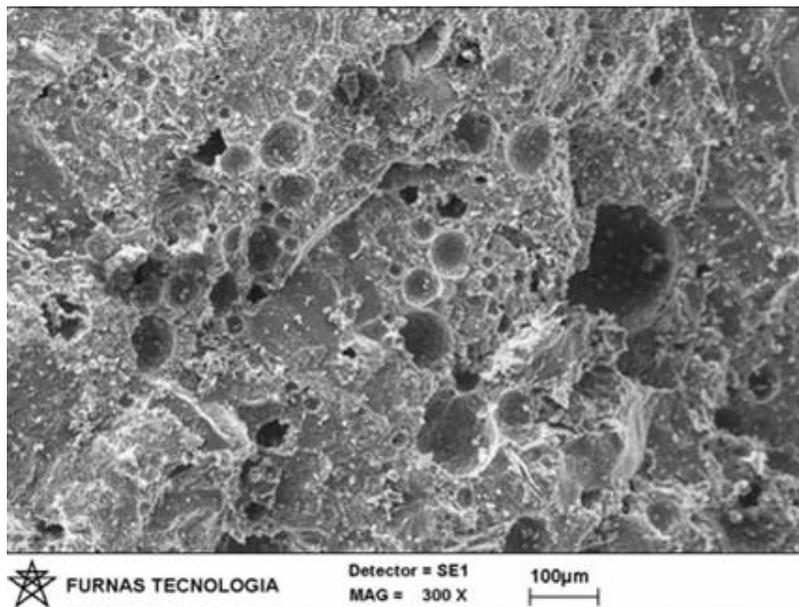


Figura 2.32 – Concreto com 10% de borracha de 0.42 mm com tratamento superficial. Grande incidência de bolhas de ar [Lee *et al*, 1993].

Smith *et al*, (1995) num estudo sobre aplicações comerciais para pneus usados sugerem um tratamento superficial das partículas de pneu com gás cloro; nenhum procedimento experimental foi relatado no trabalho.

Eldin e Senouci, (1993) utilizaram borracha de pneu como agregado em concreto e observaram uma diminuição na resistência à compressão e ao rompimento do concreto elaborado com esse material, mas com uma variação grande em relação ao tamanho de partículas de pneu utilizada. Aumento de volume também foi observado para esses materiais, porém, utilizando-se partículas de 2 mm como agregado, tem-se, em 120 dias, um aumento de volume menor quando comparado com o concreto comum; uma alta tenacidade e boa trabalhabilidade também foi observada para o concreto com borracha de pneu.

Rostami *et al* (1993) substituíram de 10 a 100% do agregado graúdo do concreto por borracha de pneu, sem tratamento superficial, tratada com água ou com CCl_4 . O aumento na quantidade de borracha adicionada levou a uma diminuição gradual na resistência à compressão (de 22MPa para o concreto convencional para 5MPa para o concreto com 100% de agregado graúdo substituído por borracha). Utilizando-se 10% de borracha, o concreto com borracha tratada com CCl_4 apresentou uma diminuição de 10% na resistência à compressão em relação ao concreto convencional. Utilizando-se 10% de borracha tratada com água, essa diminuição foi de 27% e, sem tratamento, 46%.

Ali *et al*, (1993) adicionaram partículas de borracha de pneu sem tratamento e com diâmetros entre 0,6-1,2mm. Observou-se uma diminuição na resistência à flexão de 3,5MPa (concreto sem borracha) para 2,5MPa. A resistência à compressão caiu de 45MPa para 28MPa.

Redução nas propriedades mecânicas do concreto contendo borracha de pneu também foi observada por Topçu (1995). O autor verificou que o uso de borracha com granulometria maior afeta as propriedades mecânicas mais negativamente do que quando se usa uma granulometria menor. Com a adição da borracha de pneu, o concreto apresentou comportamento elástico.

O efeito da substituição de agregados minerais graúdos no concreto por lascas de borracha de pneu foi investigado por Toutanji (1996). O autor substituiu os agregados minerais nas proporções de 25, 50, 75 e 100%; redução na resistência à compressão e à flexão foi observada em todos os casos.

Em outro trabalho, Eldin e Senouci (1992) utilizaram borracha de pneu na construção de uma pista de teste com cerca de 5m de largura, 1,8m de altura e 61m de comprimento. Para a construção foi utilizada a borracha de pneu, solo das proximidades do local de construção e calcário argiloso, compactados em camadas

ou misturados. Os autores constataram que o uso da borracha de pneu não causa problemas na construção da pista no que se refere a manipulação e colocação do material, mas apresentou alguns problemas na compressibilidade. A pista apresentou desempenho aceitável e requereu manutenção em nível moderado.

Mais recentemente, Raghavan *et al*, (1998) avaliaram as propriedades mecânicas de argamassa a base de cimento e borracha de pneu. Utilizaram partículas de borracha com 2 mm de diâmetro, sem nenhum tratamento e nas proporções 5, 10 e 15 %. Foi observado que a adição da borracha resultou numa diminuição da resistência à flexão, que foi dependente da quantidade de borracha adicionada. Nos ensaios de fratura, constatou-se que as partículas de borracha foram arrancadas da matriz de cimento, indicando adesão pobre. Dentre as sugestões para trabalhos futuros, os autores destacam a obtenção de um agente de ligação para melhorar a adesão entre a borracha e o cimento.

Li *et al*, (1998) também avaliaram recentemente as propriedades de concreto com partículas de borracha de pneus incorporadas. Foi utilizado um diâmetro máximo de partícula de 2,5mm e na proporção de 10%. Os autores utilizaram borracha sem tratamento, recoberta com polímero solúvel derivado de celulose e recoberta com pasta de cimento. Redução de 10% na densidade foi observada bem como na resistência à compressão e à flexão. As amostras onde se utilizou borracha recoberta com pasta de cimento apresentaram os melhores desempenhos.

2.4.2.3 A Borracha Utilizada em Pneus (SBR)

É conhecido que as borrachas SBR, copolímeros aleatórios de estireno-butadieno, apresentam desvantagens como baixa resistência a óleos, alta permeabilidade ao ar, baixa resistência ao envelhecimento. No entanto, é um dos principais componentes na formulação de pneus e de muitos outros compostos elastoméricos. Métodos capazes de modificar quimicamente SBR e desta forma provocar uma melhoria em suas propriedades tem sido estudados. Por outro lado, surgiram vários SBR comerciais, os quais se diferenciam, principalmente, pela sua fração butadiênica, ou seja, pelo seu teor em unidades vinílicas.

Apesar de muitos estudos terem sido realizados sobre a epoxidação da borracha natural e polibutadienos, um estudo sistemático envolvendo borrachas SBR de diferentes composição estireno/butadieno e de diferentes microestruturas, no que se refere à fração butadiênica, não tem sido efetuado mesmo sendo o SBR o mais importante tipo de borracha sintética do ponto de vista de consumo. Mais da metade da produção mundial de borracha sintética é deste tipo e é usada principalmente em pneus. Na borracha SBR é possível, ajustando-se os níveis de estireno e vinila, modificar a respectiva T_g e em conseqüência o grau de aderência do material quando utilizado na fabricação de pneus. Neste caso, quando a T_g é muito baixa, as bandas de rodagem dos pneus apresentam aderência e, quando a T_g é muito alta, as mesmas tornam-se muito rígidas, principalmente, quando utilizadas em clima frio.

A transição do estado vítreo para o estado elástico semelhante à borracha é uma importante característica do comportamento dos polímeros. Nesta faixa de temperatura ocorrem mudanças dramáticas nas propriedades físicas, tais como dureza e elasticidade. As mudanças são completamente reversíveis e a transição do estado vítreo para o estado elastomérico é uma função do movimento molecular em si e não da estrutura do polímero.

No estado elastomérico ou no estado fundido, as cadeias estão em movimentos relativamente rápidos, mas quando a temperatura é reduzida o movimento torna-se progressivamente mais lento, até a energia térmica disponível ser insuficiente para sobrepujar a barreira de energia para que ocorre a rotação dos segmentos das cadeias poliméricas. Nesta temperatura, a qual é conhecida como temperatura de transição vítrea T_g , as cadeias tornam-se bloqueadas em qualquer que seja a conformação que possuíam quando a T_g foi atingida. Abaixo da T_g , o polímero está no estado vítreo e é, de fato, um líquido congelado com uma estrutura completamente aleatória.

Embora a transição do estado vítreo para o elastomérico não dependa da estrutura do polímero, a temperatura na qual a T_g é observada depende grandemente da natureza do polímero.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão realizadas as descrições técnicas dos procedimentos experimentais relativas preparo dos corpos-de-prova para ensaios mecânicos de aderência através da análise de suas tensões de cisalhamento. Também serão descritos os materiais utilizados na preparação das pastas de cimento, assim como as técnicas utilizadas para avaliar a simulação de um trecho de um poço de petróleo de modo que venha promover uma melhor comparação ao que existe no real.

Com relação aos ensaios mecânicos, os corpos-de-prova foram curados a temperatura ambiente durante 14 e 28 dias até o ensaio mecânico. As pastas de cimento que foram utilizadas foram: pasta padrão (água e cimento), pastas com adição de 5, 10 ou 15% de poliuretana, pastas com adição de 5 ou 10% de borracha triturada.

Esses ensaios foram feitos para promover uma comparação entre os diversos polímeros aplicados neste estudo, bem como, o quanto o sistema formado por essas pastas são resistentes a aplicação da ciclagem térmica a 250 °C durante um intervalo de 4 horas.

Os métodos utilizados para esses ensaios foram baseados nos ensaios promovidos por Freitas (2007), onde o intuito é de estabelecer parâmetros, dentro das condições existentes, do comportamento do sistema em questão.

A metodologia consiste em simular a geometria de um trecho de poço cimentado, utilizando-se como formação um tubo de PVC e um molde de aço e como tubo de revestimento um tubo de aço. Para a máquina de ensaios mecânicos do Laboratório de Cimentos da UFRN Shimadzu AG-I, a distância máxima entre os pontos de apoio da prensa (ensaio de compressão) é de 223 mm. Logo, a altura para este ensaio não deve ultrapassar este valor. O fator utilizado para a obtenção do diâmetro do tubo de revestimento é obtido a partir da divisão do diâmetro externo

de uma broca de perfuração pelo diâmetro do tubo de revestimento utilizado por esta broca. As Figura 3.1, 3.2 e 3.3 ilustram a geometria inicial que será utilizada neste trabalho.

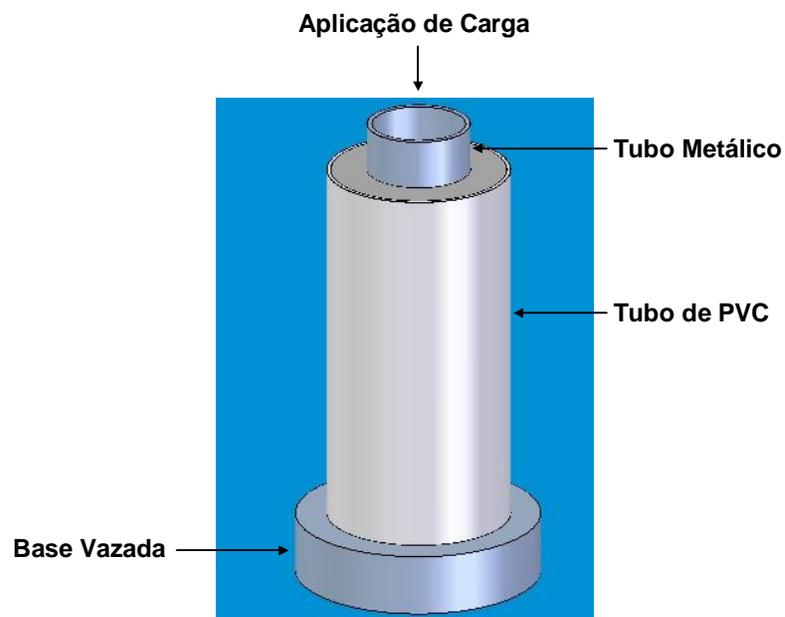


Figura 3.1 – Esquema do corpo de prova para ensaio por cisalhamento [FUJISHIMA, 2005].

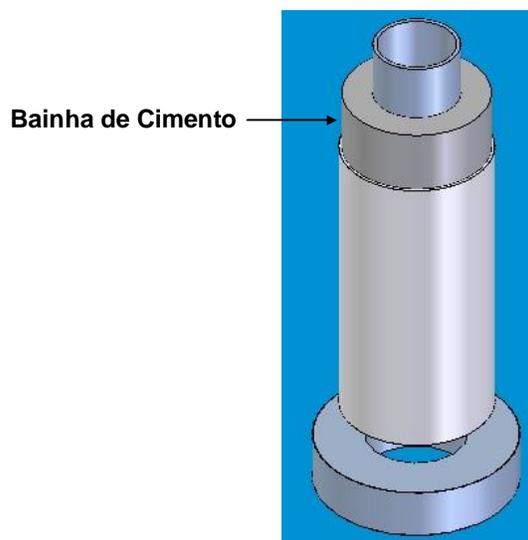


Figura 3.2 – Detalhes do corpo de prova para ensaio por cisalhamento [FUJISHIMA, 2005].

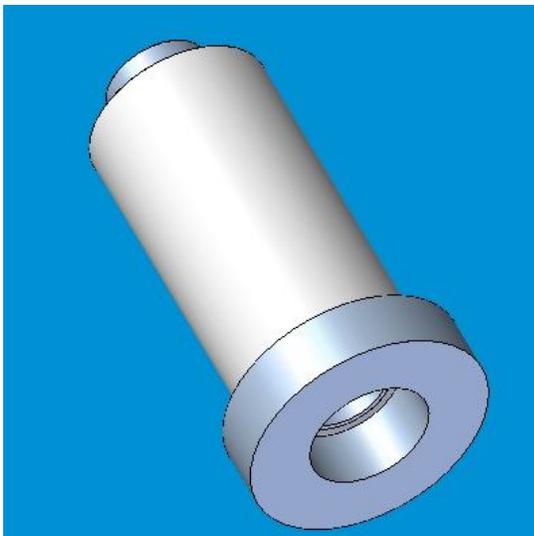


Figura 3.3 – Vista da em detalhe da base vazada para ensaio por cisalhamento [FUJISHIMA, 2005].

De uma forma geral, as dimensões do corpo de prova foram 42,50x75x150x170mm, onde as medidas referem-se ao diâmetro do tubo metálico, diâmetro do tubo de PVC, comprimento do tubo de PVC e comprimento do tubo metálico respectivamente [FREITAS, 2007]. As dimensões utilizadas retratam a proporcionalidade encontrada nos conjuntos reais para revestimentos de fundo de poço. O revestimento foi mecanicamente arrancado da bainha por cisalhamento. Dessa forma, foram gerados esforços em todo o perímetro da interface revestimento-cimento, simulando as condições mecânicas de poço e obtendo-se valores de aderência do cimento ao revestimento.

A diferença nos comprimentos tem por função permitir a compressão somente do tubo metálico contra uma base vazada (Figura 3.3) que apóia a bainha de cimento e permite somente a passagem do tubo de aço.

A Figura 3.4 mostra o corpo de prova sendo ensaiado. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da Shimadzu, modelo AG-I 100 kN.



Figura 3.4 – Corpo de prova sobre base vazada para ensaio [FREITAS, 2007].

Diante disto, para aplicação desta metodologia foram precisos os seguintes materiais:

- ✚ Tubo externo de PVC ou um molde de aço de diâmetro de 75 mm, este com a função de simular a contenção oferecida à bainha de cimento pela formação geológica, Figura 3.5 e 3.6;



Figura 3.5 – Moldes utilizados para os ensaios de aderência



Figura 3.6 – Moldes utilizados para os ensaios de aderência

- ✚ Tubo Interno de aço 1020 de diâmetro igual a 42,5 mm, onde este tem a função de simular o revestimento metálico do poço de petróleo, Figura 3.7 e 3.8.



Figura 3.7 – Tubo de aço utilizado como revestimento no ensaio de aderência



Figura 3.8 – Tubo de aço envolvido pela bainha de cimento.

✚ Pasta de cimento Portland Especial.

Na definição desse conjunto que simulará um trecho de um poço de petróleo foram determinadas medidas, como citadas anteriormente, as figuras 3.9a e 3.9b a seguir mostram as vistas através de um desenho técnico com essas respectivas medidas.

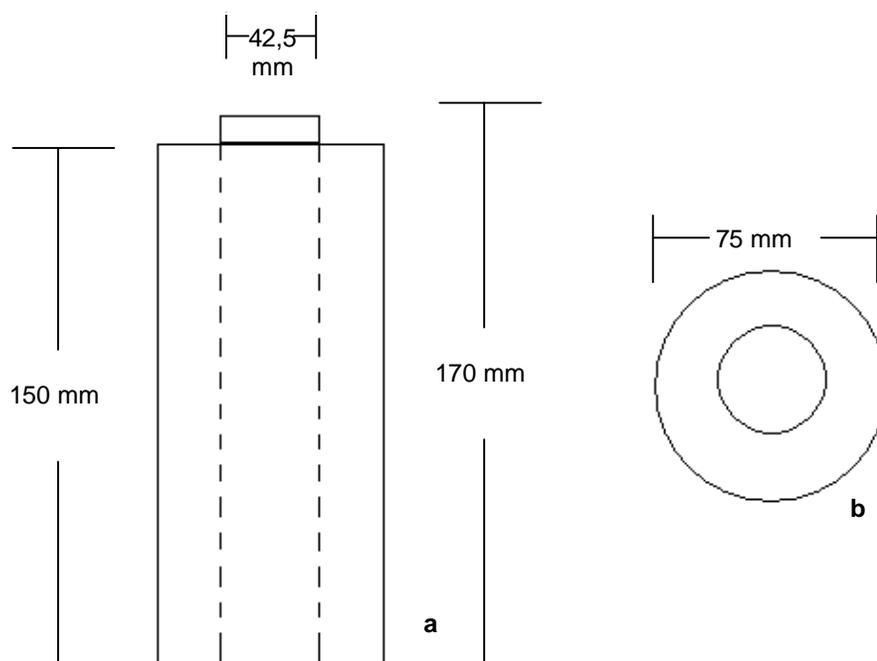


Figura 3.9 – (a) vista lateral do corpo-de-prova, (b) vista superior do corpo-de-prova.

A preparação do conjunto (figura 3.10) obedece a seguinte seqüência: primeiro são cortados os tubos de PVC, em partes de comprimento igual a 150 mm, já os tubos internos de aço são cortados em partes de comprimento igual a 170 mm.



Figura 3.10 - Cortes dos tubos externos e internos.

Sendo assim, a geometria do corpo-de-prova (figura 3.11) consiste em seções dos respectivos tubos com 150 mm para os tubos de PVC e 170 mm para os tubos de aço [Freitas, 2007].



Figura 3.11 – Esquema do corpo-de-prova.

A diferença existente entre os tubos empregados como molde e os tubos internos de aço têm por finalidade permitir a compressão, somente, do tubo metálico contra uma base vazada (figura 3.12) que apóia a bainha de cimento e permite a passagem do tubo de aço pela ação da força vertical aplicada pela máquina de ensaios mecânicos.



Figura 3.12 – Vista em detalhe da base vazada.

A próxima etapa para a criação dos moldes foi dividida em duas partes: Primeiramente, quando foi feito ensaios sem ciclagens térmicas, ou seja, na temperatura ambiente. Em seguida, quando no ensaio foi utilizada ciclagem térmica a 250° C.

Para a primeira etapa, sem ciclagens térmicas, utilizou-se o PVC e o processo de confecção dos moldes segue os seguintes passos: uma das extremidades do tubo de PVC é fechada com um *cap* (figura 3.13). Em seguida, em uma das extremidades do tubo de aço é posta uma massa vedante, daí então este é colocado no interior do tubo de PVC, centralizado e levemente pressionado para que o cimento não passe para o interior do tubo de aço.

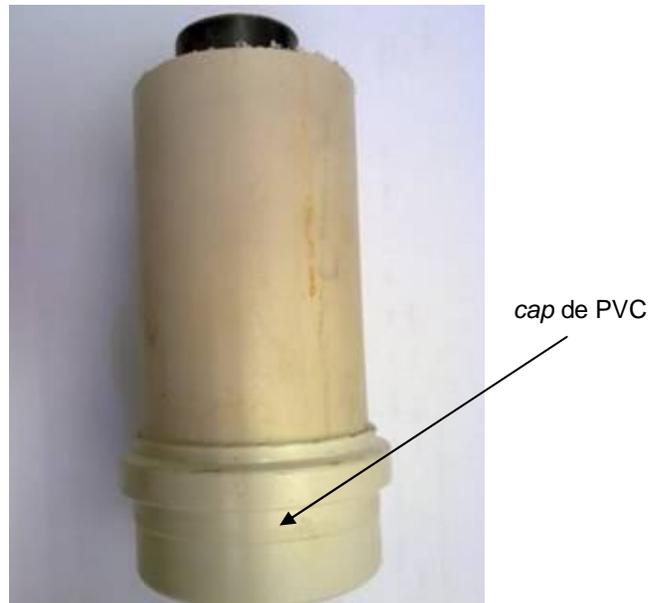


Figura 3.13 – Esquema do Molde com o CAP.

Para a segunda etapa, onde foi utilizada a ciclagem térmica, foi usado um molde pré-definido de aço (figura 3.14) com intuito de suportar a alta temperatura de ensaio (250° C) por tempos mais longos.



Figura 3.14 - Molde de aço definido para os ensaios de aderência com aquecimento.

No teste da geometria de ensaio foram adicionados ao cimento vários polímeros, com o intuito de obter uma pasta com uma maior plasticidade e

conseqüentemente promova uma melhor aderência entre o revestimento metálico e a bainha de cimento. Os polímeros utilizados nesse processo foram a Poliuretana (PU, 5, 10 ou 15%) e borracha triturada (5 ou 10%).

Além das avaliações em condições de esforços uniaxiais, como já foi citado anteriormente, foram feitos ensaios com ciclagem térmica, onde o conjunto é aquecido em forno elétrico (Figura 3.15) durante 4 horas, depois resfriado e logo em seguida ensaiado, com o objetivo de simular condições aproximadas de injeção de vapor.



Figura 3.15 – Forno de aquecimento elétrico.

O teste da geometria de ensaio com ciclos térmicos, simulando a injeção de vapor, serve para se averiguar o efeito da temperatura na interface revestimento metálico – bainha de cimento, prejudicando ou não a aderência nessa interface.

Nesse ensaio é testado como a bainha de cimento se comporta com o aquecimento e o posterior resfriamento do conjunto, já que com o aquecimento há dilatação volumétrica do tubo de aço e com o resfriamento este voltará a sua posição inicial.

Sendo que esta configuração também é testada com aplicação dos polímeros, citados anteriormente, ao cimento com o intuito de perceber se há uma possível minimização de perda de aderência ou um outro possível efeito que possa acontecer.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

3.1.1 Cimento Portland

Para a preparação das pastas de cimento Portland neste trabalho foram usados os seguintes materiais:

- ✚ Cimento Portland especial fornecido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., o cimento Portland Especial é um cimento classe A modificado industrialmente, que possui propriedades equivalentes ao do cimento Portland Classe G;
- ✚ Água;
- ✚ Poliuretana em dispersão aquosa, denominada W320 fornecida pela CHEMTURA, (São Paulo, SP).
- ✚ Anti-espumante;
- ✚ Borracha triturada – SBR utilizada nos pneumáticos dos carros;

A adição de superplastificante à pasta de cimento provoca um aumento na quantidade de bolhas de ar presentes na pasta durante a agitação. A fim de se evitar tal influência foi utilizado um antiespumante.

Tabela 3.1 – Ensaio físicos e especificação para o cimento Portland Especial (CIMESA, 2009).

Ensaio Físicos		Resultados Cimesa		Especificação
		Valor Médio	Desvio padrão	CP Especial
Finura (% retido)	#200	4,3	0,75	-
	#325	21,0	1,03	16 – 20
Finura Blaine (cm ² /g)		2680	168,84	2800 – 3200
Tempo de pega (min)		130	13,85	-
		180	16,65	-

Tabela 3.2 – Ensaios químicos de cimento Portland Especial e Especificação para cimento classe G e Portland Especial (CIMESA, 2009).

Ensaios Químicos		Valor Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Especificação	
				CP Especial	CP classe G
Análise Química	Perda ao fogo	0,84	0,33	Máx. 3,0	Máx. 3,0
	SiO ₂	20,17	0,42	-	-
	Al ₂ O ₃	4,60	0,25	-	-
	Fe ₂ O ₃	3,15	0,18	-	-
	CaO	61,76	1,01	-	-
	SO ₃	2,84	0,13	Máx. 3,0	Máx. 3,0
	MgO	3,52	0,30	Máx. 6,0	Máx. 6,0
	Na ₂ O	0,17	0,04	-	-
	K ₂ O	0,90	0,13	-	-
	Na ₂ O eq.	0,77	0,10	Máx. 1,0	Máx. 0,75
	CaO Livre	1,93	0,32	Máx. 2,0	Máx. 2,0
Res. Insolúvel	0,51	0,20	Máx. 0,75	Máx. 0,75	
Composição Potencial Bogue	C ₃ S	55,0	4,77	55 a 65	48/58 a 65
	C ₃ A	6,9	0,84	Máx. 7,0	Máx. 8/3
	C ₄ AF	9,5	0,54	-	-
	2C ₃ A + C ₄ AF	23,3	1,39	Máx. 24	Máx. 24

Tabela 3.3 – Características e propriedades da Poliuretana em dispersão aquosa (Crompton Uniroyal Chemical. Boletim técnico de descrição do produto).

Característica / Propriedade	Dispersão Aquosa de Poliuretana
	W 320
Sólidos total (% em peso)	35
Carga da Partícula	Não iônica
Tamanho da Partícula (μm)	3
pH à 25 °C	7,0
Densidade (g/L)	1,06
Ponto de Ebulição (°C)	> 100
Viscosidade (cps)	Máx. 500

3.2 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ADERÊNCIA NA INTERFACE REVESTIMENTO METÁLICO – BAINHA DE CIMENTO EM POÇOS DE PETROLEO

ADVERTÊNCIA: Observar com cuidado as recomendações predeterminadas pelos fabricantes dos equipamentos: limitações de temperatura, de carga. Esse procedimento exige o manuseio de equipamentos submetidos à alta temperatura e pressão e materiais que são perigosos podendo causar danos. *Portanto, somente pessoal autorizado deverá utilizar o equipamento.*

3.2.1 Objetivo

Determinar a resistência de aderência na interface revestimento metálico – bainha de cimento em poços de petróleo após o endurecimento da pasta de cimento utilizada.

3.2.2 Aparelhagem e equipamentos

3.2.2.1 Moldes

- ✚ Molde cilíndrico constituído de dois tubos: um externo de PVC (Policloreto de Vinila) – para ensaios com temperaturas ambiente – e um molde de aço para temperaturas de 250 °C – com diâmetro externo de 76,2 mm e altura de 150 mm e outro interno de aço 1020 com diâmetro externo de 42,5 mm e altura de 170 mm;
- ✚ Será utilizado uma tampa (CAP) com fundo chato com diâmetro de 76,2 mm somente com o PVC.

3.2.2.2 Outros equipamentos e materiais

- ✚ Bastão de vidro ou material não reagente com o cimento, de aproximadamente, 200 mm de comprimento e seção circular de 6 mm de diâmetro, com extremidades planas;
- ✚ Becker de vidro de 1 (um) litro;
- ✚ Cápsula de plástico para melhor manuseio do cimento no momento da preparação;
- ✚ Espátula metálica e de material não reagente com o cimento;
- ✚ Serra para corte dos tubos de aço e de PVC;
- ✚ Paquímetro;
- ✚ Misturador com controle de velocidade;
- ✚ Forno com capacidade de aquecimento no mínimo de 200° C;
- ✚ Máquina de ensaio para testes de compressão com capacidade de carregamento de $5 \pm 0,5$ mm/min para as amostras utilizadas.

3.2.3 Procedimento

3.2.3.1 Preparação dos moldes

A preparação dos moldes para posterior confecção dos corpos-de-prova segue os seguintes passos:

- ✚ Corte dos tubos de PVC em partes de comprimentos iguais a 150 mm (estes terão a função de simular a formação geológica);
- ✚ Corte dos tubos de aço em partes de comprimento igual a 170 mm (estes terão a função de simular o revestimento metálico);

- ✚ **Quando for utilizar o tubo de PVC:** aplicar uma fina camada de graxa na superfície interna da tampa (CAP), para a sua fácil remoção. A graxa utilizada deve possuir consistência tal que permita uma fácil aplicação.
- ✚ Acopla-se a tampa (CAP) de fundo chato em uma das extremidades do tubo de PVC de modo que esta fique na parte inferior do molde;
- ✚ Será necessária a utilização de uma massa vedante (pode ser utilizado massa para calafetar) para ser posto ao longo do perímetro da seção transversal do tubo de aço;
- ✚ Introduzir o tubo de aço no centro do tubo de PVC até que toque a tampa (CAP) na parte inferior, daí é feita uma pequena pressão para que haja vedação completa. Esta configuração deste conjunto será sempre utilizada para os ensaios feitos à temperatura ambiente, devido à fácil degradação e amolecimento do PVC.

- ✚ **Quando for utilizar o molde de aço:** O procedimento fica simplificado ao fechamento da parte inferior do molde com um sistema rosqueado e após isto a introdução do tubo de aço do centro do molde. A utilização desse molde será usado para ensaios com ciclagem térmica a 250 °C.

3.2.3.2 Preparação das pastas e do corpo-de-prova

As pastas de cimento foram preparadas em um misturador Chandler (Figura 3.16) que trabalha a velocidade constante e controlada. Foram misturados volumes de 600 ml para cada composição de pasta testada. Iniciando-se a preparação, nos primeiros 15 segundos é colocado o cimento com uma rotação de 4000 RPM, isso já com a quantidade de água dentro do copo do misturador, nos 35 segundos finais aumenta-se a rotação da hélice do misturador para 12000 RPM, completando, assim o processo de mistura da pasta. A norma NBR 9826 [ABNT, 1993] estabelece as condições para preparação das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos.

Para obtenção da pasta de cimento Portland sem aditivos foram necessários 772 g de cimento Portland e 355 g de água, isso obedecendo a razão água/cimento de 0,44. Esta razão representa o padrão que é utilizado para pastas de cimento classe G, as quais melhor se adéquam às condições de poço.

Na seqüência é obedecido o seguinte procedimento:

- ✚ Os corpos-de-prova são curados à temperatura ambiente;
- ✚ Os ensaios são realizados após 14 e 28 dias;
- ✚ Após esta etapa a pasta de cimento é introduzida no molde no espaço anular entre o tubo de PVC ou de PRFV e o tubo de aço;
- ✚ Encher o molde até o transbordamento;
- ✚ Utilizar no mínimo três corpos de prova para cada determinação de resistência à aderência por compressão. Serão destacados os corpos-de-prova dos moldes que mostrarem sinais de vazamento para o interior do tubo de revestimento;



Figura 3.16 - Misturador de palheta Chandler modelo 80-60 com controlador de velocidade.

3.2.3.3 Medição dos corpos-de-prova

Após os dias de cura estabelecidos medir com o paquímetro as dimensões do diâmetro do tubo de aço e da altura espaço anular preenchido com o cimento. Avaliar possível retração do cimento. A tolerância para altura do espaço anular não pode ultrapassar a medida mínima de -8% .

3.2.3.4 Aquecimento dos corpos-de-prova

- ✚ O aquecimento dos corpos-de-prova iniciou-se 5 horas antes da ruptura para que haja tempo para resfriamento e a temperatura dos corpos se estabilize na temperatura ambiente;
- ✚ Para os ensaios utilizando ciclagem térmica os tubos foram aquecidos por 4 horas, porém depois que atingirem a temperatura pré-determinada foram postos para resfriamento até a temperatura ambiente e logo após levados a máquina de ensaios.

ADVERTÊNCIA: É estritamente obrigatório o uso de máscara de gás nos ensaios realizados com aquecimento quando o cimento utilizado estiver com alguma porcentagem de polímero em sua mistura ou quando for utilizado PVC.

3.3 ENSAIOS DE ADERÊNCIA

Após a cura do cimento, o conjunto é colocado em uma base que permite apenas a passagem do tubo de aço. Então é aplicada uma carga no tubo de aço de forma a medir a resistência ao rompimento da interface cimento/tubo de aço. Para o ensaio mecânico foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos do Laboratório de Cimentos da UFRN Shimadzu AG-I (figura 3.17), a distância máxima entre os pontos de apoio da prensa (ensaio de compressão) é de 223 mm. Logo, a altura para este ensaio não deve ultrapassar este valor.



Figura 3.17 – Máquina de ensaio uniaxial Shimadzu AG-I.

O revestimento é mecanicamente arrancado da bainha por cisalhamento. Dessa forma, foram gerados esforços em todo o perímetro da interface revestimento-cimento, simulando as condições mecânicas de poço e obtendo-se

valores de resistência ao cisalhamento deste conjunto. A partir deles foram calculadas as tensões de cisalhamento que, em seguida, foram interpretadas. Foram realizados ensaios de aderência com pastas de referência consistindo simplesmente de mistura entre cimento e água e com os resultados obtidos verificou-se a possibilidade de aferir-se a aderência da interface cimento/revestimento, aplicando-se, assim, diferentes polímeros. Na Figura 3.18 é mostrado o corpo de prova em processo de ensaio. Cada ensaio é composto por quatro corpos-de-prova de onde se calcula uma média e o seu desvio padrão.



Figura 3.18 – Corpo de prova sobre base vazada para ensaio.

Os cálculos das tensões de cisalhamento foram feitos através da seguinte expressão:

$$T_{cis} = F / (\pi \cdot D \cdot C)$$

onde

T_{cis} : Tensão de cisalhamento (kPa)

F: Força (kN)

D: Diâmetro do tubo de aço (m)

C: Comprimento do tubo de aço em contato com a cimentação (m)

O diâmetro (D) do tubo de aço foi obtido retirando-se uma média de três pontos ao longo do seu comprimento.

O comprimento do tubo em contato com a cimentação foi obtido após o endurecimento da pasta de cimento.

Para todos os ensaios de aderência foram usadas a mesma velocidade de carregamento, ou seja, 1 mm/min.

3.4 RESULTADOS

3.4.1 RESISTÊNCIA INDIVIDUAL

- ✚ Calcular a tensão de cisalhamento de cada corpo-de-prova dividindo a carga de ruptura pela área externa do tubo de aço em contato com o espaço anular cimentado. Caso haja uma retração do cimento maior que 2 % da altura, será considerada no cálculo a altura real para que corresponda à área real medida. Expressar o resultado em MPa com arredondamento de décimos.

3.4.2 RESISTÊNCIA MÉDIA

- ✚ Calcular a resistência de aderência (tensão de cisalhamento) reportando a média aritmética das resistências individuais de no mínimo três corpos-de-prova. Expressar o resultado em MPa com arredondamento de décimos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na fase experimental são descritos a partir da comparação das pastas de cimento sem polímero (padrão) e com adição de polímeros (poliuretana, borracha triturada, quitosana) levados a condições sem e com ciclagem térmica.

Fazendo uma análise inicial dos resultados obtidos sem ciclagem térmica pode-se observar que, logicamente, o tempo de cura influencia os resultados, assim como, a adição dos polímeros.

Inicialmente, foram feitos ensaios com pastas de cimento padrão com 14 e 28 dias de cura e sem ciclagem térmica. Os resultados estão apresentados nas figuras 4.1a e 4.1b.

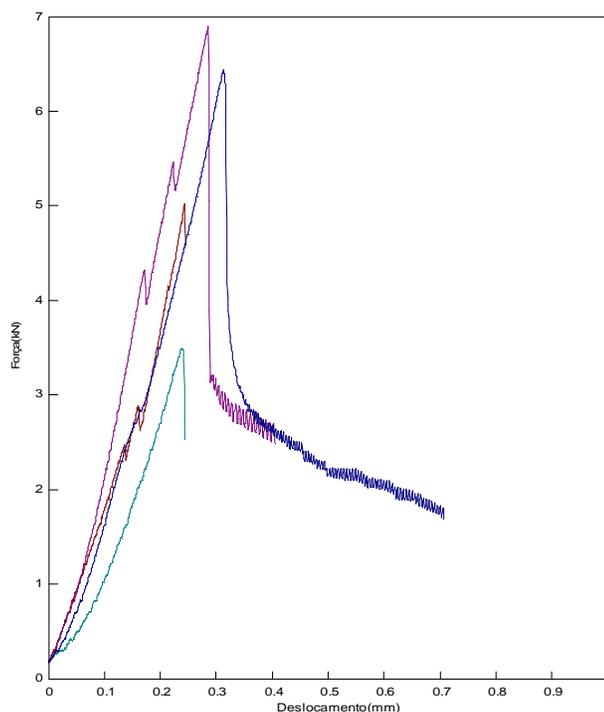


Figura 4.1a – Pasta de cimento padrão, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura

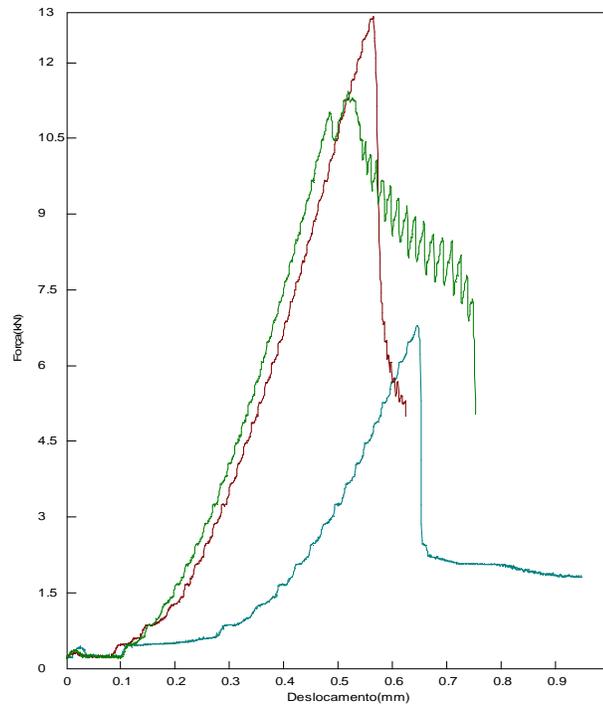


Figura 4.1b – Pasta de cimento padrão, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura

Pode-se observar que houve um razoável aumento na tensão de cisalhamento do ensaio curado em 28 dias em relação ao curado em 14 dias.

Para melhor compreensão dos resultados, foram incluídos em todos os ensaios análise microscópica da interface revestimento metálico – bainha de cimento. As imagens para as pastas padrão curadas em 14 e 28 dias sem ciclagem térmica podem ser vistas, respectivamente, nas Figuras 4.2 e 4.3.

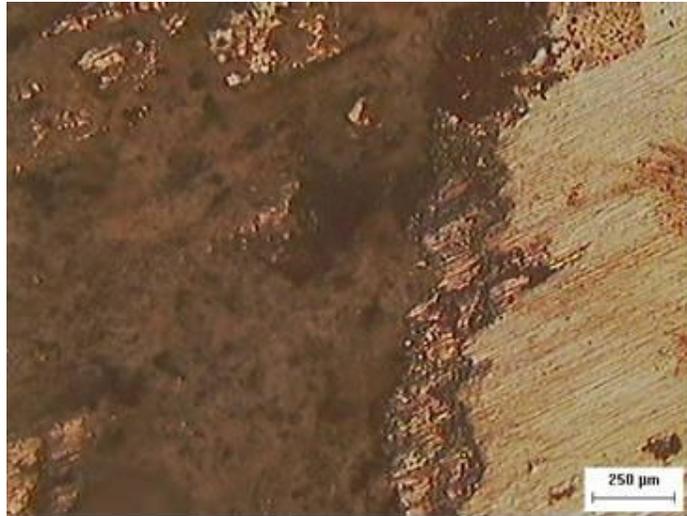


Figura 4.2 – Microscopia óptica da pasta padrão, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

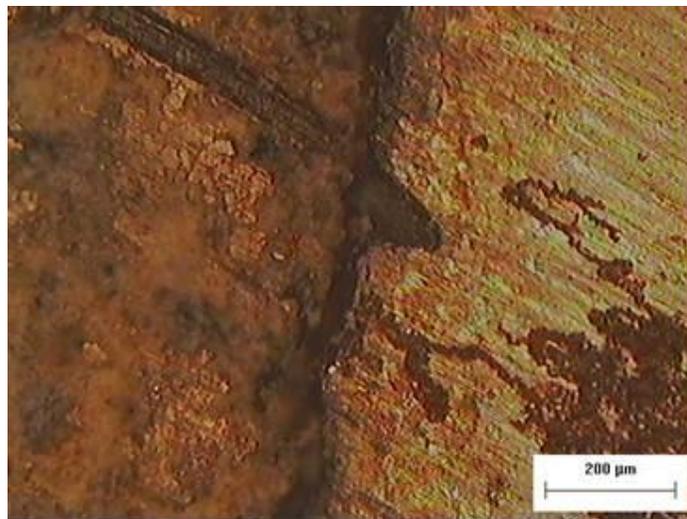


Figura 4.3 – Microscopia óptica da pasta padrão, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Pode-se observar claramente o aparecimento de vazios na interface bainha de cimento – revestimento metálico o que pode reduzir a tensão de cisalhamento da interface. Os vazios vistos na micrografia anterior podem ser também observados nas imagens das figuras 4.4 e 4.5.

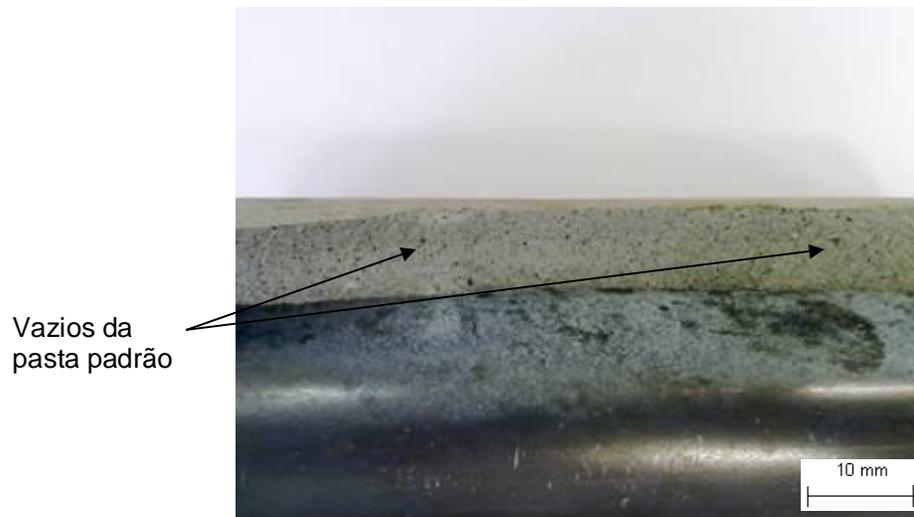


Figura 4.4 – Interface revestimento metálico-bainha de cimento na pasta padrão e presença de vazio (água e cimento).

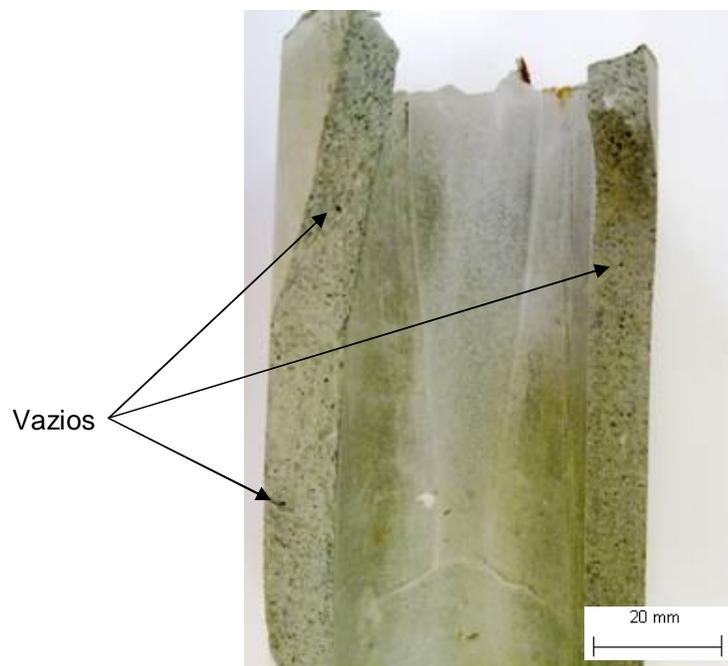


Figura 4.5 – Vazios nas pastas padrão (água e cimento)

Outros ensaios realizados foram com a adição de 5 e 10% de borracha triturada com 14 e 28 dias de cura e sem ciclagem térmica. Inicialmente foram feitos ensaios com 5%. Os resultados desses ensaios estão representados nas figuras 4.6 a e b.

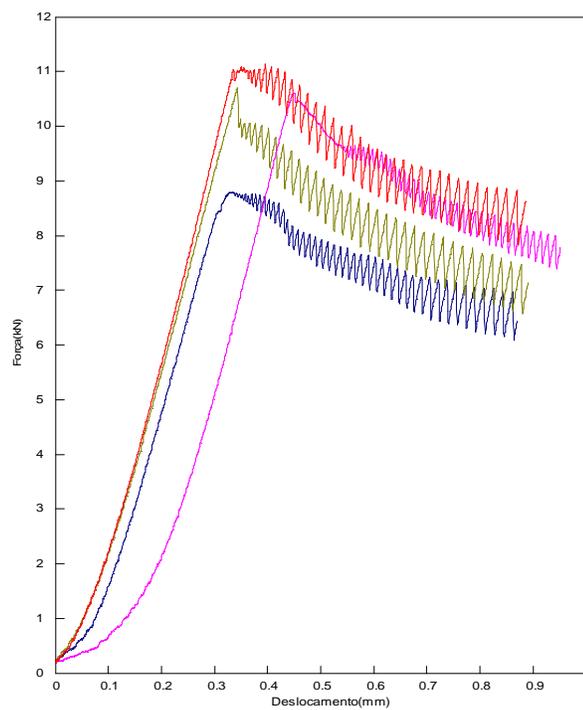
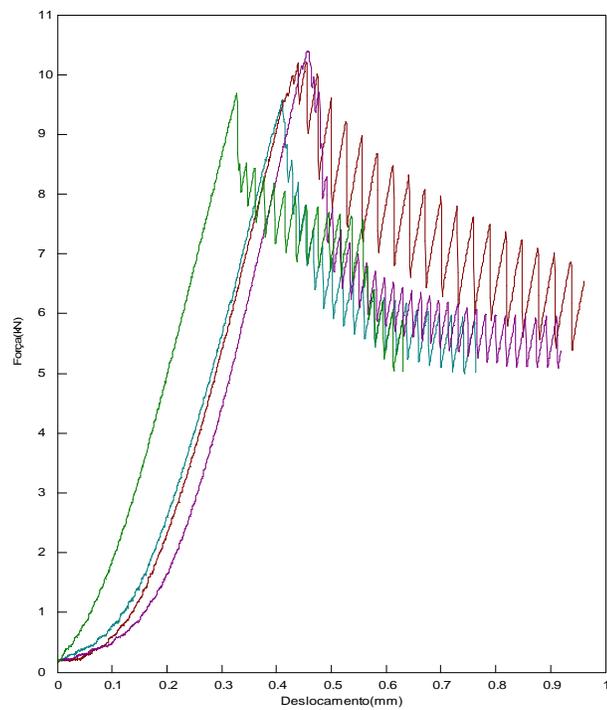


Figura 4.6 – Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e (a) 14 e (b) 28 dias de cura.

Também foram incluídas imagens microscópicas para melhor análise dos ensaios com adição de borracha triturada, mostradas nas figuras 4.7 e 4.8.

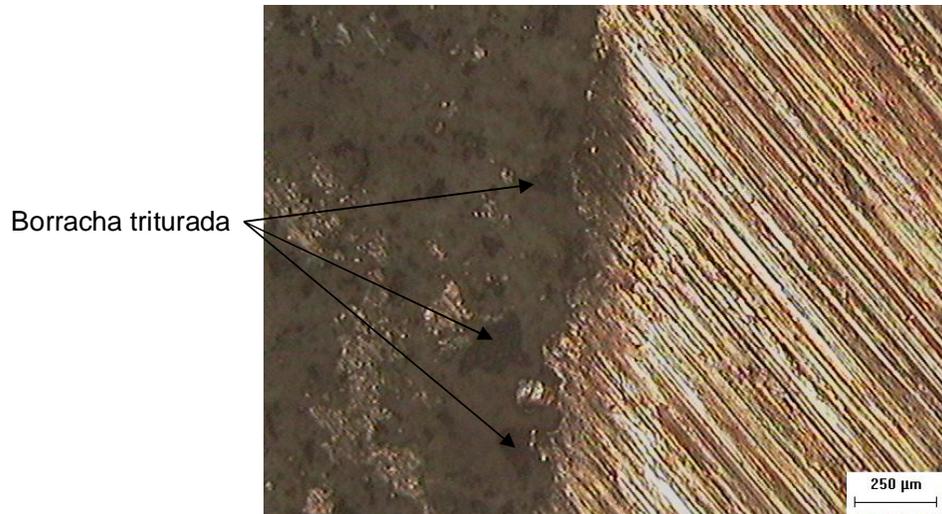


Figura 4.7 – Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de borracha triturada com 14 dias de cura



Figura 4.8 - Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de borracha triturada com 28 dias de cura.

As figuras 4.9 e 4.10 mostram as imagens feitas das interfaces do cimento com adição de 5% de borracha triturada e o revestimento metálico.



Figura 4.9 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de borracha triturada 14 dias de cura.

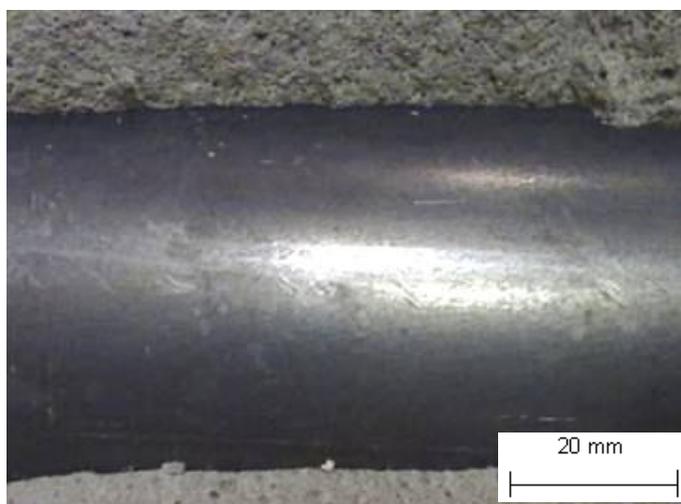


Figura 4.10 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de borracha triturada 28 dias de cura.

Já com a adição de 10% de borracha triturada, foram obtidos os resultados representados nas figuras 4.11 a e b.

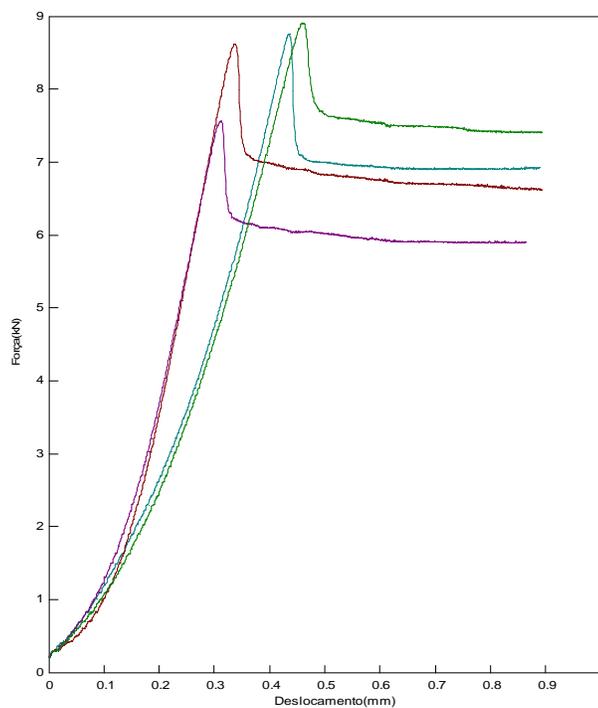


Figura 4.11a – Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

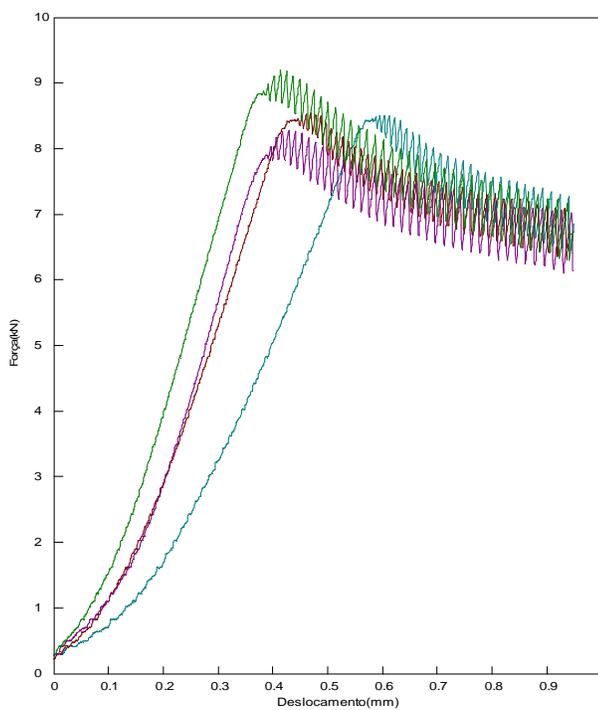


Figura 4.11b – Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

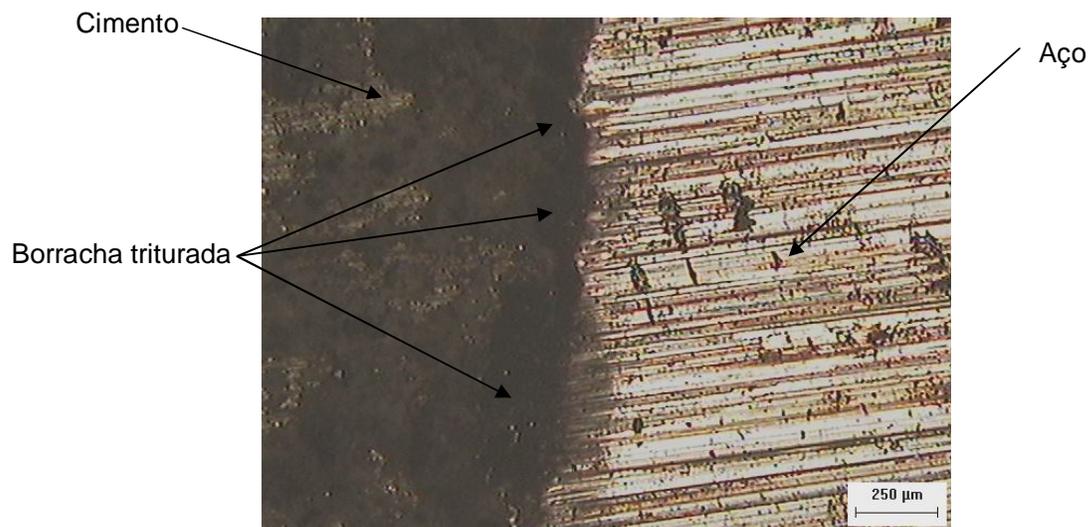


Figura 4.12 - Micrografia óptica da pasta com adição de 10% de borracha triturada com 14 dias de cura.

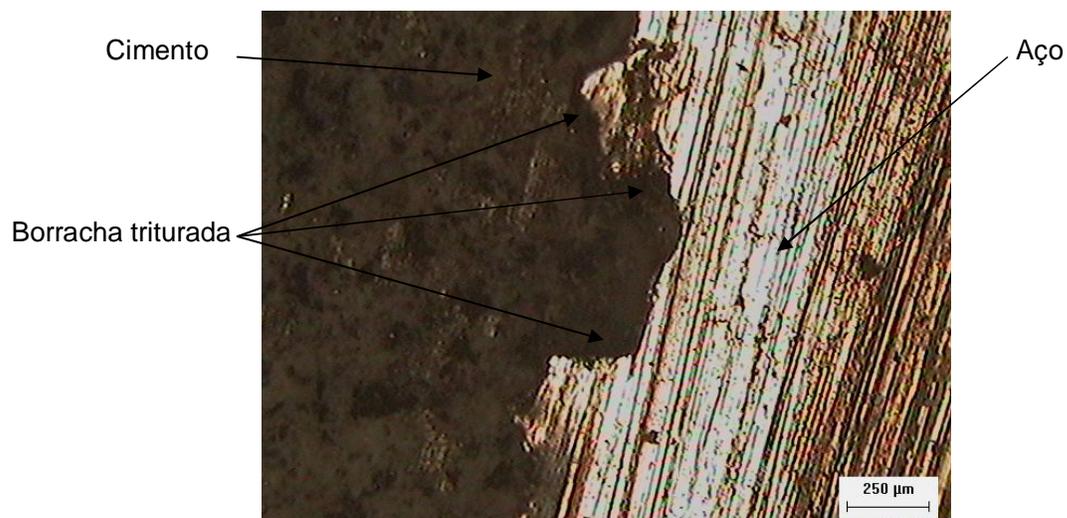


Figura 4.13 - Micrografia óptica da pasta com adição de 10% de borracha triturada com 28 dias de cura.

As imagens das figuras 4.14 e 4.15 complementam o que foi dito anteriormente. Também é possível notar o aspecto da coloração da pasta de cimento que ficou mais escura devido à adição de borracha triturada.

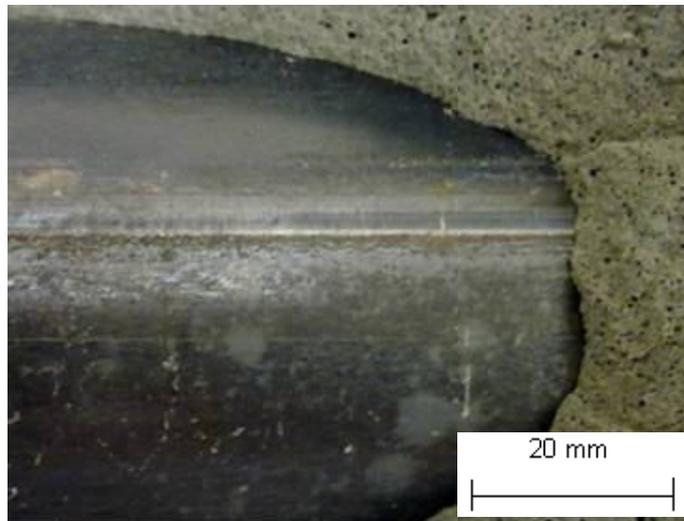


Figura 4.14 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 10% de borracha triturada e 14 dias de cura.

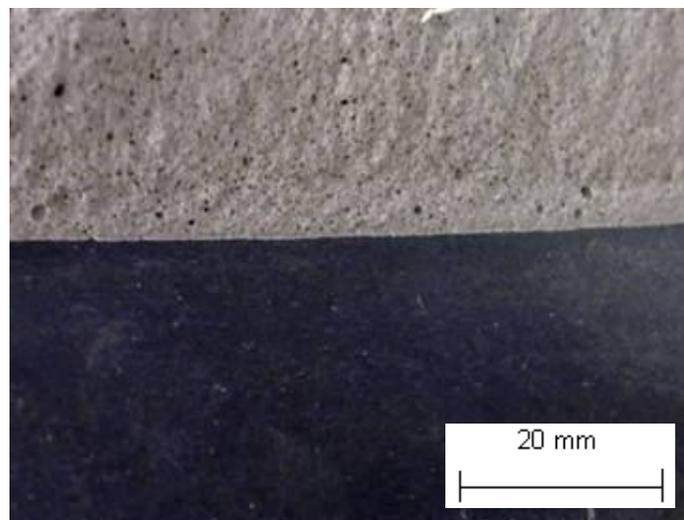


Figura 4.15 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 10% de borracha triturada e 28 dias de cura.

Analisando os resultados de tensão de cisalhamento para os ensaios com adição de 5 e 10% de borracha triturada e sem ciclagem térmica, foi possível observar claramente que houve pouca variação na tensão dos ensaios curados em 14 dias para os ensaios curados em 28 dias, ou seja, com adição de borracha a tensão não varia muito com relação aos tempos de cura utilizados. Porém, houve

uma pequena redução de tensão de cisalhamento dos ensaios realizados com 5% de borracha para os ensaios com 10%.

Também foram feitos ensaios com adição de 5, 10 e 15% de poliuretana em corpos-de-prova curados com 14 e 28 dias e sem ciclagem térmica. As figuras 4.16 a e b mostram os resultados com adição de 5% de poliuretana.

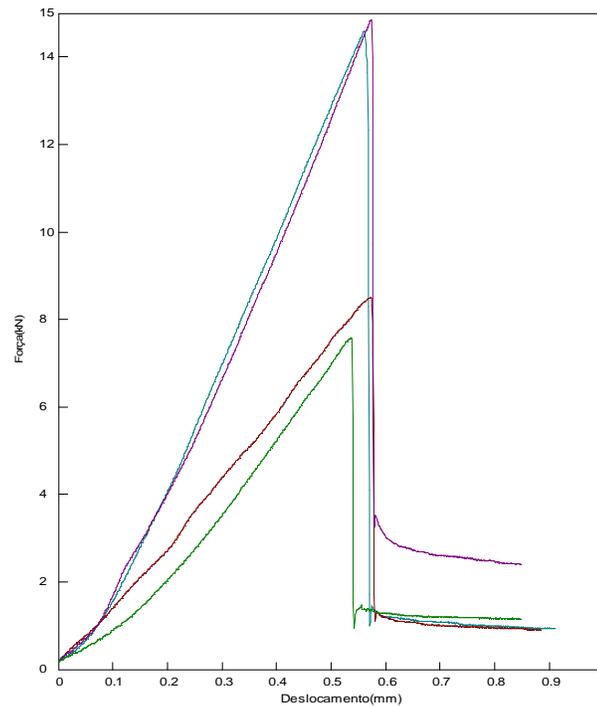


Figura 4.16a – Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

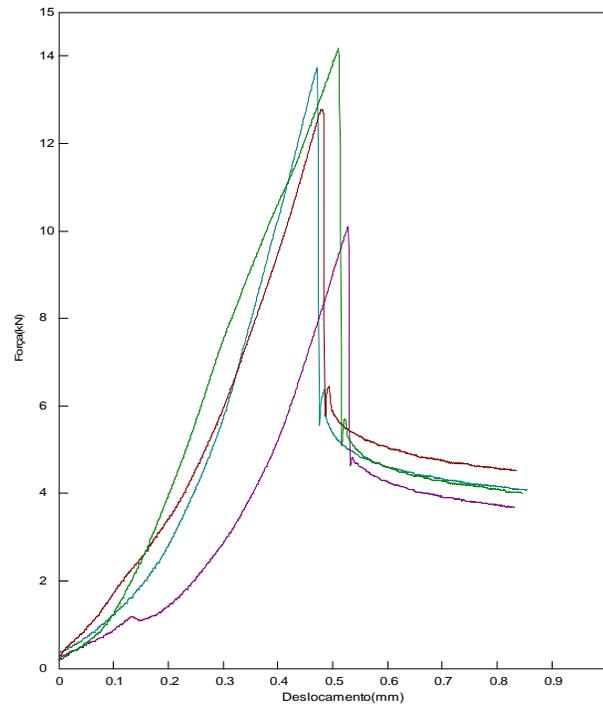


Figura 4.16b – Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Fazendo uma análise fratógráfrica da pasta de cimento com 5% de poliuretana obtiveram-se as imagens das figuras 4.17 e 4.18.

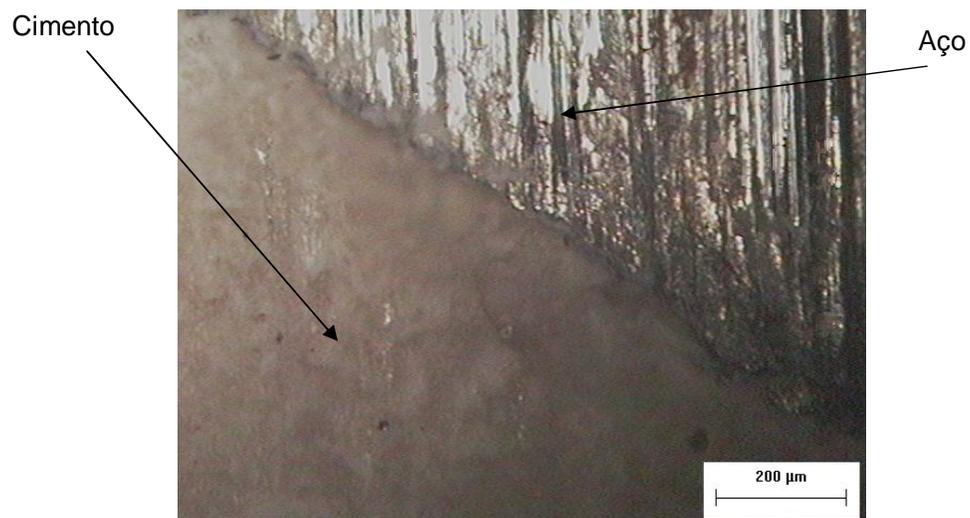


Figura 4.17 – Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de poliuretana e com 14 dias de cura.

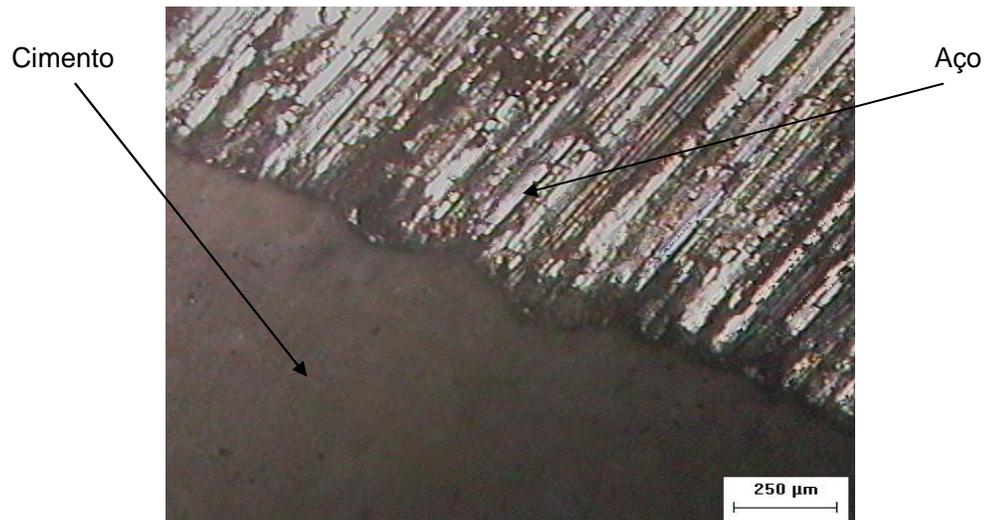


Figura 4.18 – Micrografia óptica da pasta com adição de 5% de poliuretana e com 28 dias de cura.

Nas figuras 4.19 e 4.20 é possível observar, além da tonalidade mais clara da pasta, pequenos pontos brancos devido à aglomeração de poliuretana.



Figura 4.19 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de poliuretana 14 dias de cura.

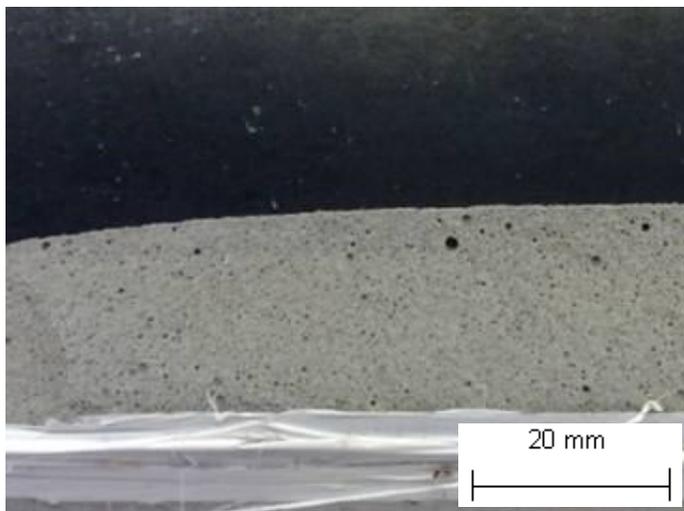


Figura 4.20 – Imagem da interface do revestimento metálico-bainha de cimento com 5% de poliuretana 28 dias de cura.

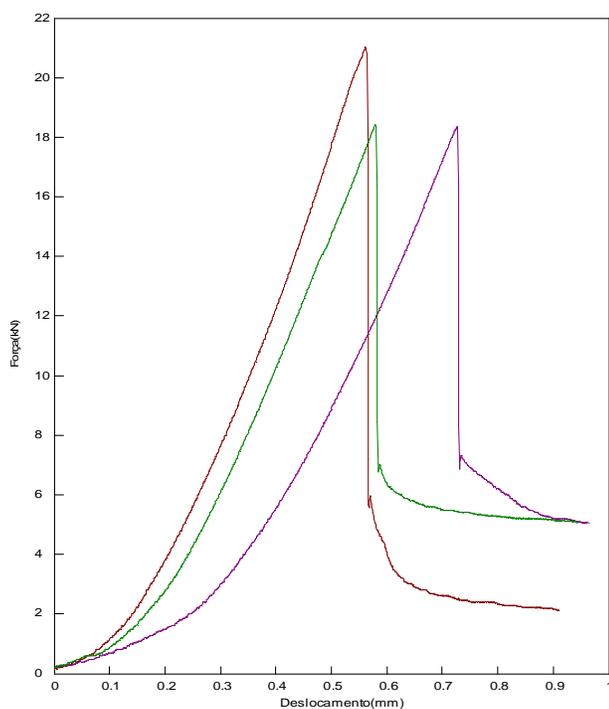


Figura 4.21a – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

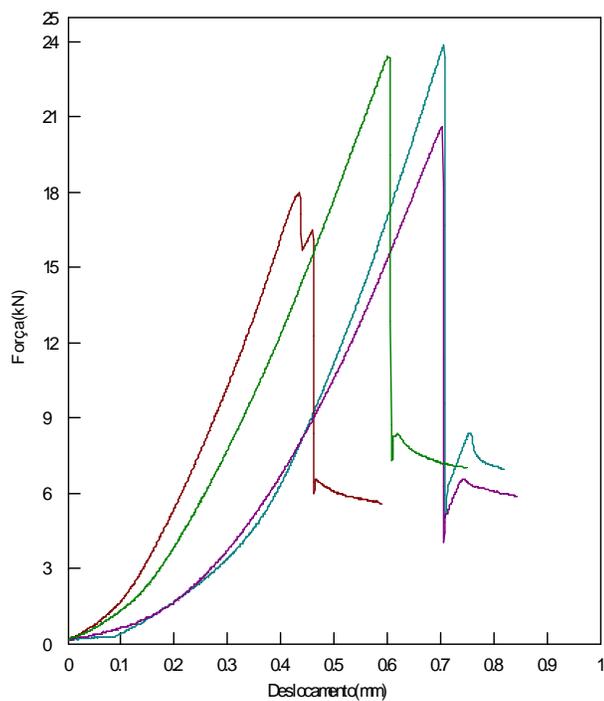


Figura 4.21b – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretano, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Também foram incluídos, para os ensaios com adição de PU, análises por microscopia óptica. As figuras 4.22 e 4.23 mostram, respectivamente, imagens dos corpos de prova com adição de 10% de poliuretano curados por 14 e 28 dias.

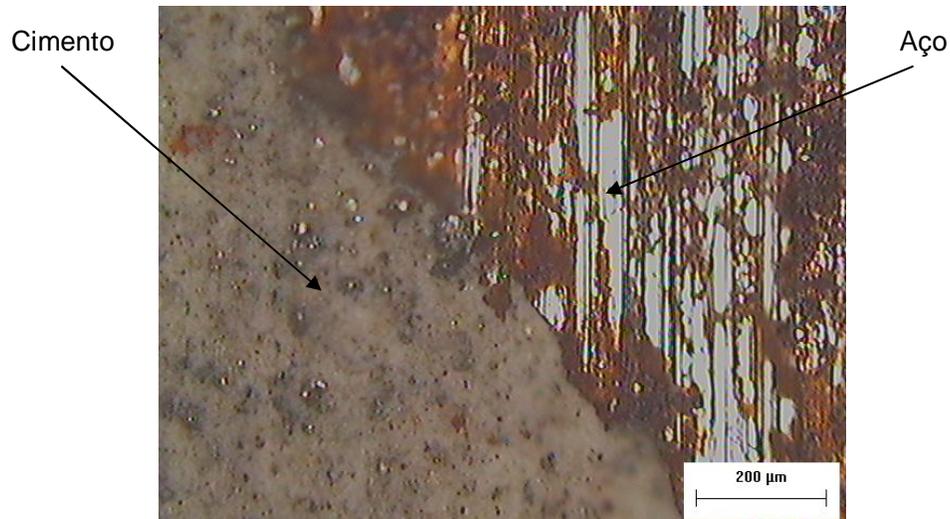


Figura 4.22 – Microscopia óptica da pasta com adição de 10% de PU, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

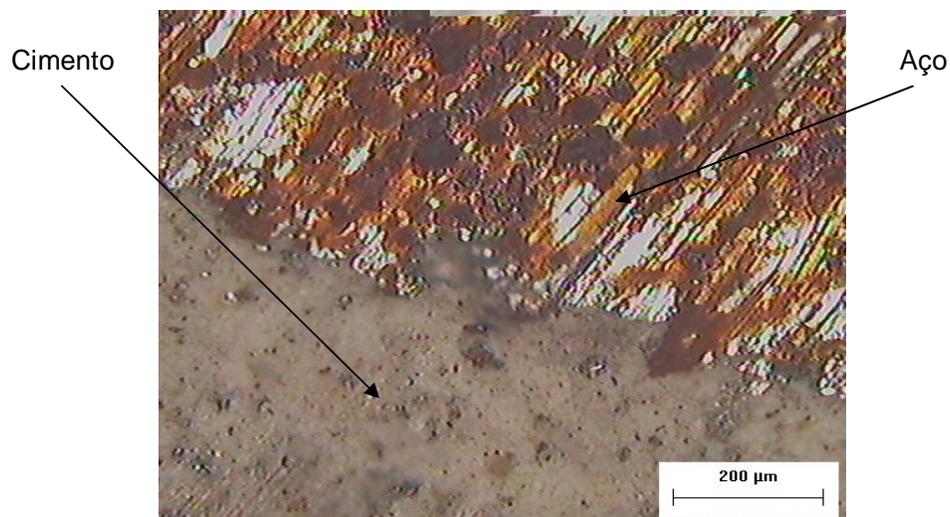


Figura 4.23 – Microscopia óptica da pasta com adição de 10% de PU, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Ao contrário do que foi observado nas imagens dos ensaios com a pasta padrão, é possível notar que a pasta de cimento ficou bem aderida ao revestimento metálico, resultando em maior tensão de cisalhamento nesta interface e, conseqüentemente, melhor estabilidade mecânica do sistema. As imagens mostradas nas figuras 4.24 e 4.25 comprovam a diminuição de poros com a adição de poliuretano, apesar do uso do antiespumante.

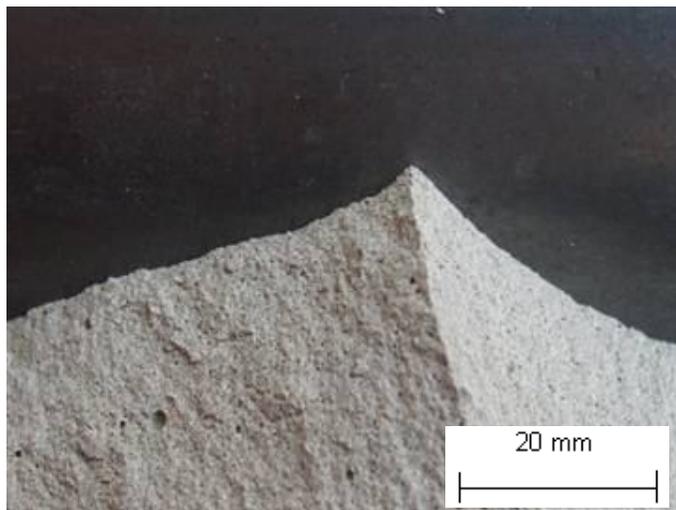


Figura 4.24 – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretano e 14 dias de cura.

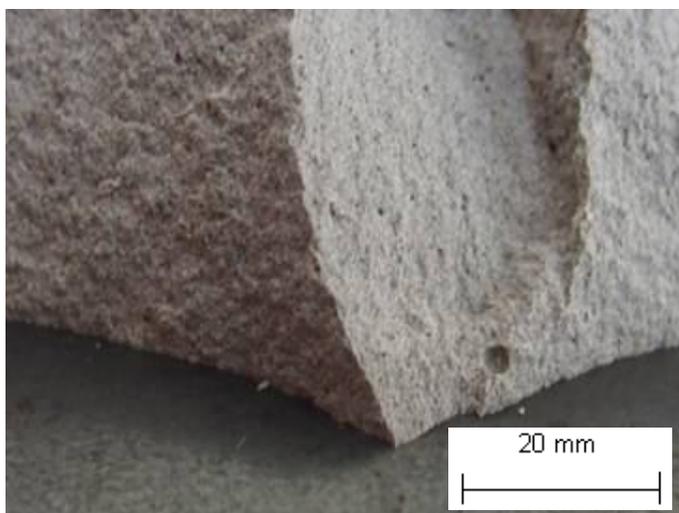


Figura 4.25 – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretano e 28 dias de cura.

Já com adição de 15% de poliuretano obtiveram-se os resultados mostrados nas figuras 4.26 a e b.

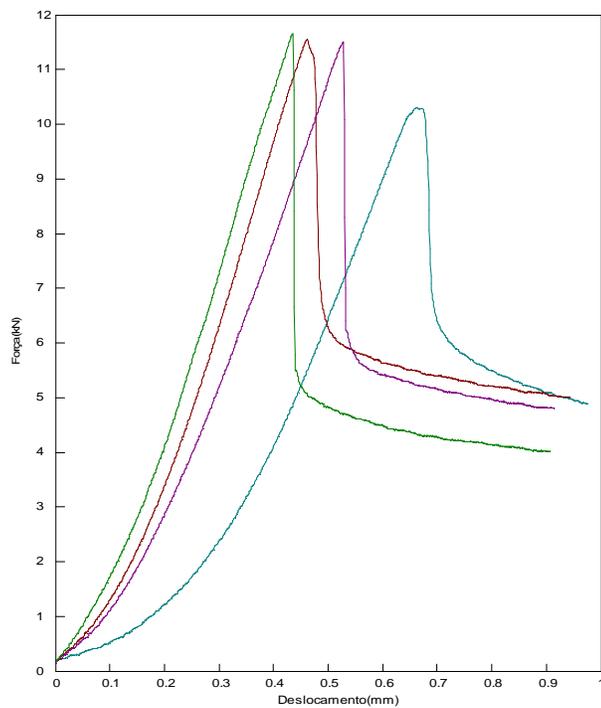


Figura 4.26a – Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretano, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

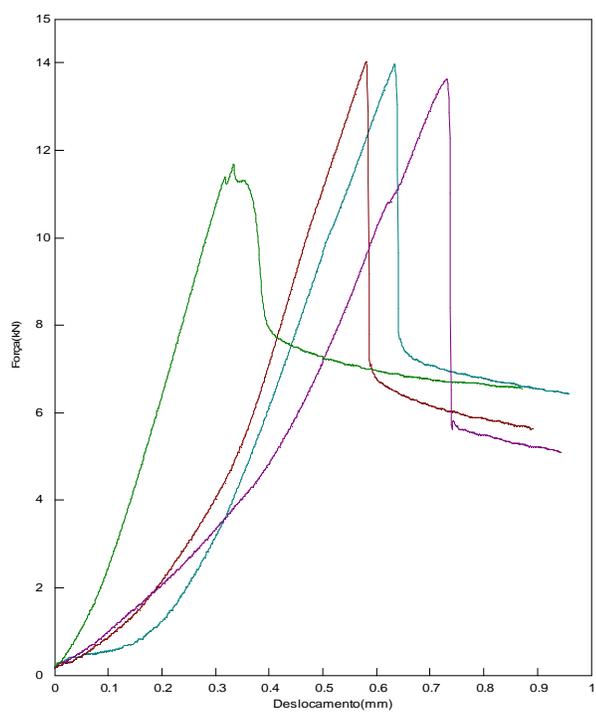


Figura 4.26b – Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretano, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Nas figuras 4.27 e 4.28, respectivamente, são ilustradas as imagens microscópicas da interface de pastas com adição de 15% de poliuretana sem ciclagem térmica após 14 e 28 dias de cura.

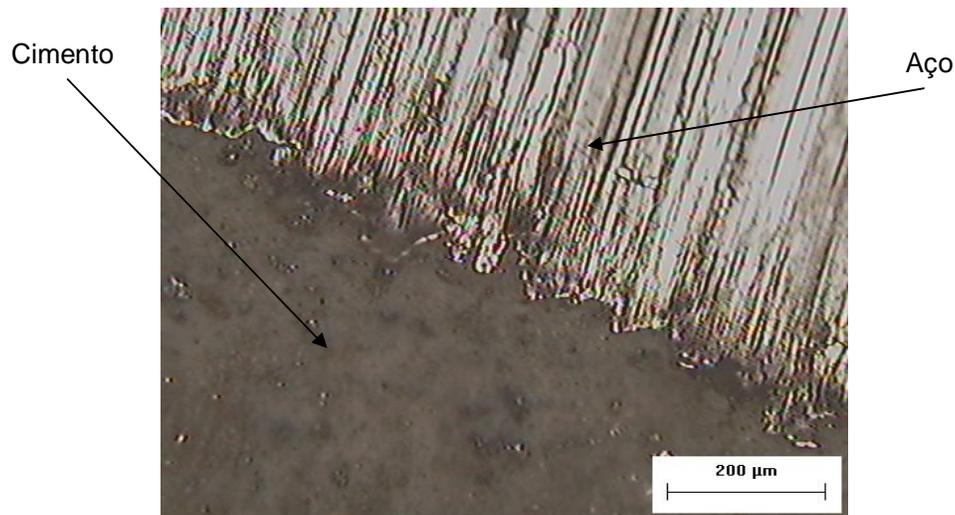


Figura 4.27 – Microscopia óptica da pasta com adição de 15% de PU, sem ciclagem térmica e 14 dias de cura.

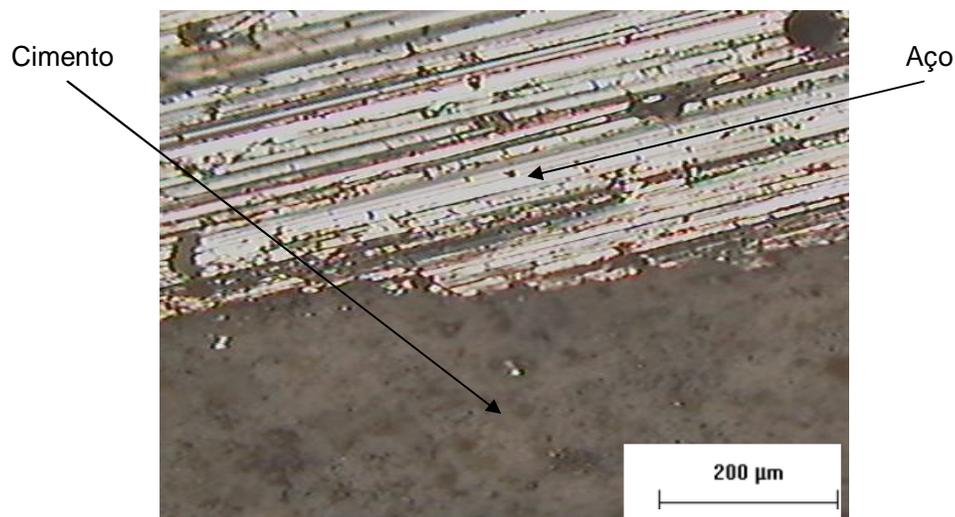


Figura 4.28 – Microscopia óptica da pasta com adição de 15% de PU, sem ciclagem térmica e 28 dias de cura.

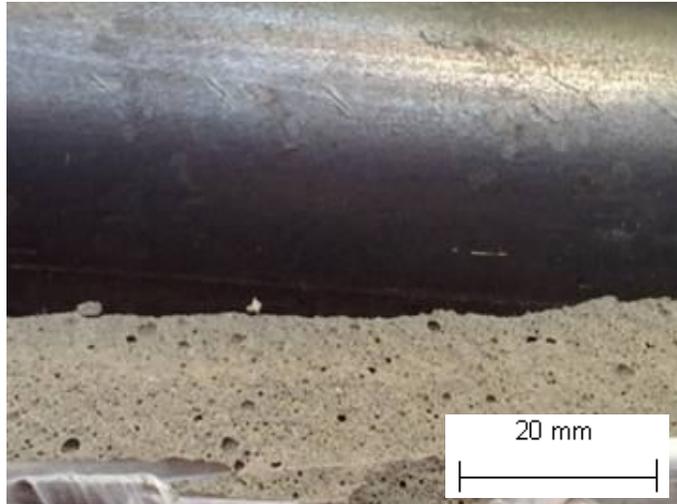


Figura 4.29 – Imagem da interface revestimento – bainha de cimento.

De modo semelhante ao visto na adição de 10% de poliuretana, as pastas com adição de 15% de poliuretana também exibiram maiores tensões de cisalhamento. As respectivas micrografias mostram a boa aderência nesta interface.

Pode-se observar que os ensaios com 10% de poliuretana mostram melhores resultados que os ensaios com 15% e 5%. Esse melhor comportamento da pasta de cimento com adição de 10% de PU já foi observado por Freitas (2007) com o tempo de cura de 24 horas. Também se pode observar que as pastas com adição de PU melhoraram a aderência revestimento metálico-bainha de cimento em relação às pastas sem PU, como também mostraram melhores resultados que as pastas com adição de borracha triturada.

A partir de então houve a necessidade de fazer um estudo mais próximo das condições de operação existentes em um poço de petróleo, principalmente aqueles localizados no Nordeste do Brasil, que por sua vez, possui óleos muito viscosos. Sabe-se que na recuperação de óleos com viscosidade baixa, a própria pressão natural do poço faz com que esse sistema expulse parte do óleo de forma natural. Mas, alguns óleos por serem mais viscosos que o normal, apresentam maior dificuldade de recuperação, logo, a necessidade da utilização dos métodos térmicos.

Foram realizados ensaios com ciclagem térmica a 250 °C, com o intuito de promover um estudo comparativo tanto entre os ensaios feitos sem ciclagem térmica, como também entre os diferentes polímeros aplicados. Os ensaios simulando injeção de vapor, que por sua vez implicam em ciclos térmicos, foram feitos com os mesmos polímeros e mesmas porcentagens dos ensaios sem ciclagem térmica.

Primeiramente, foram feitos ensaios com a pasta padrão, ou seja, sem adição de polímero. Os resultados são mostrados nas figuras 4.30 a e b. A interface pasta padrão-revestimento é ilustrada nas figuras 4.31 e 4.32.

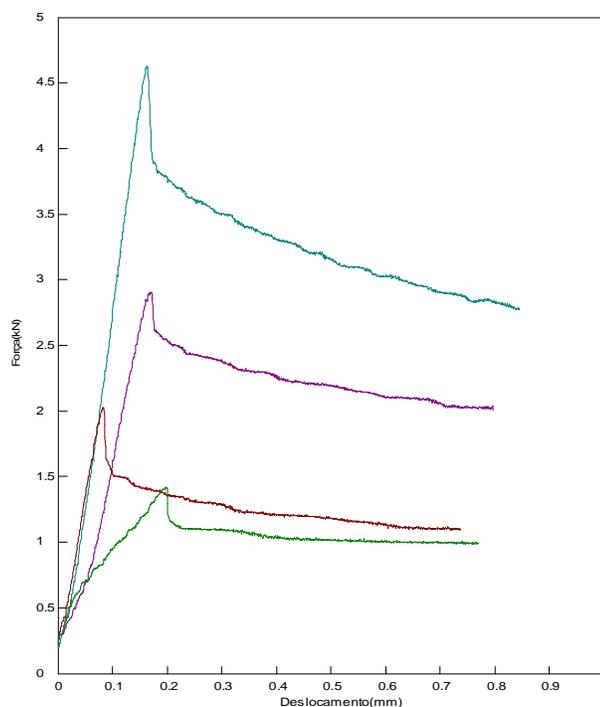


Figura 4.30a – Pasta de cimento padrão, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

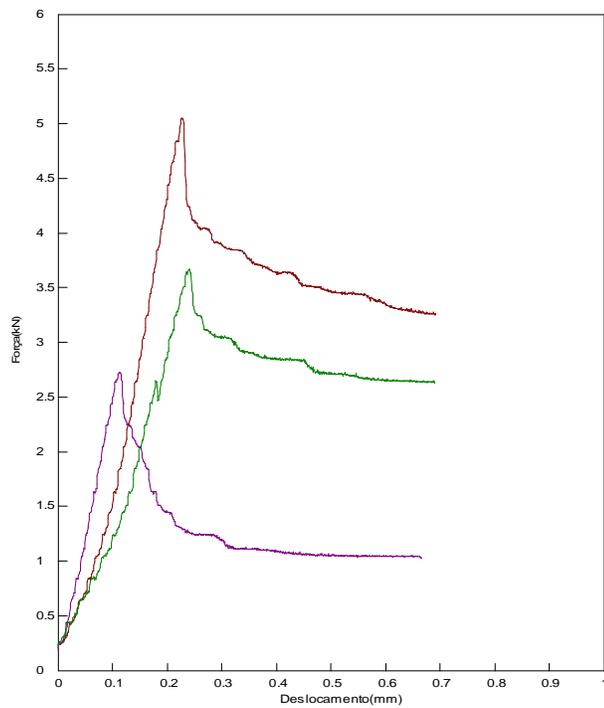


Figura 4.30b – Pasta de cimento padrão, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.



Figura 4.31 – Imagem da interface revestimento metálico bainha de cimento da pasta padrão após ciclagem térmica.

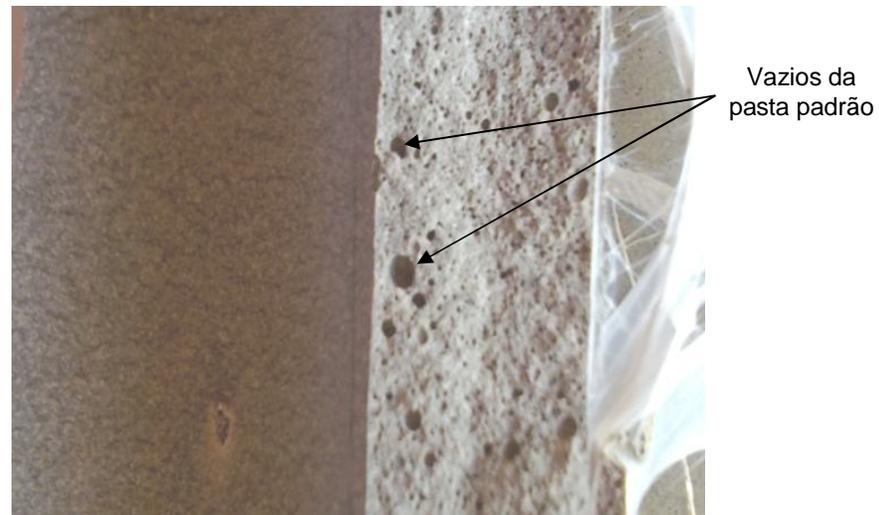


Figura 4.32 – Vazios na pasta padrão após ciclagem térmica.

Em seguida são mostrados os resultados dos ensaios com adição de borracha triturada (5 ou 10%). Para 5%, se obteve os resultados ilustrados nas figuras 4.33 a e b. Os resultados com 10% de borracha são ilustrados nas figuras 4.34 e 4.35.

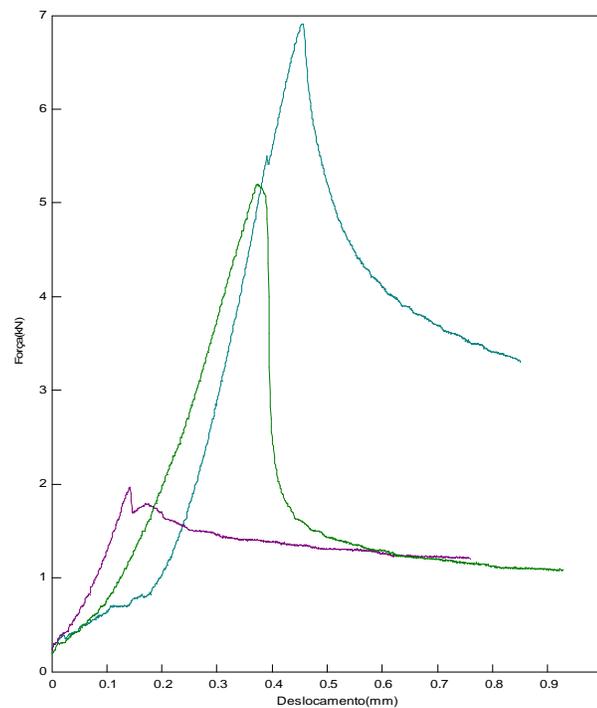


Figura 4.33a – Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

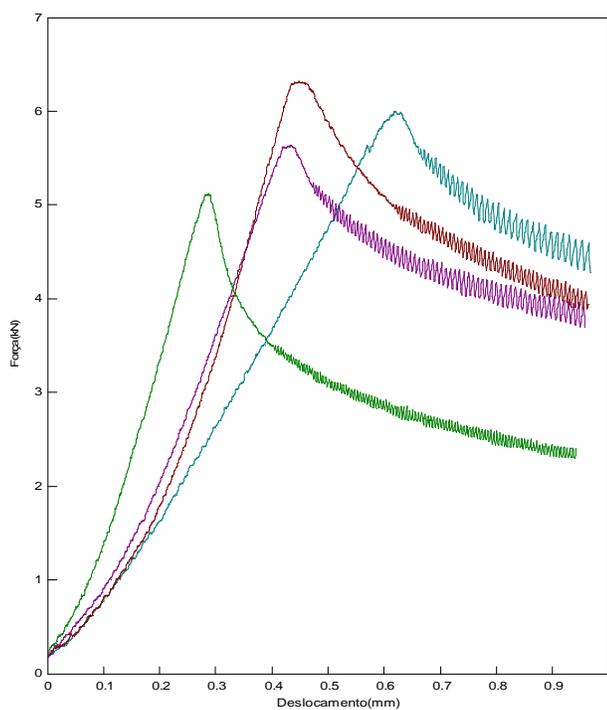


Figura 4.33b – Pasta de cimento com adição de 5% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.

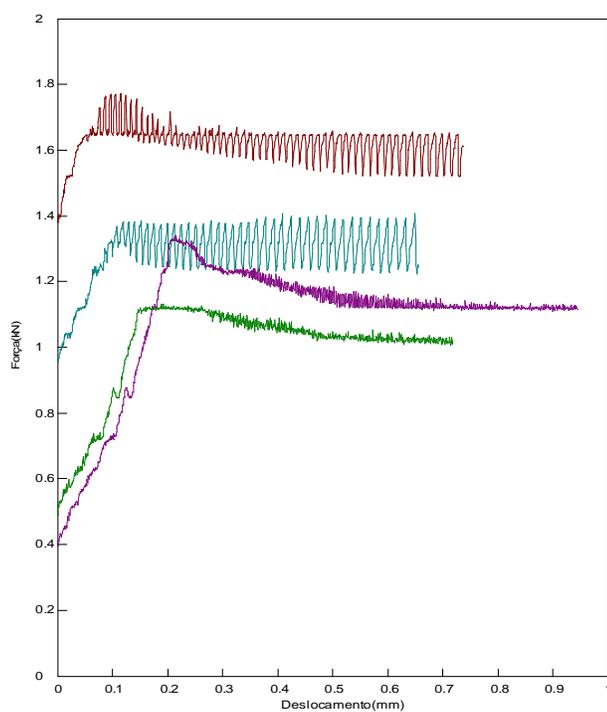


Figura 4.34a – Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

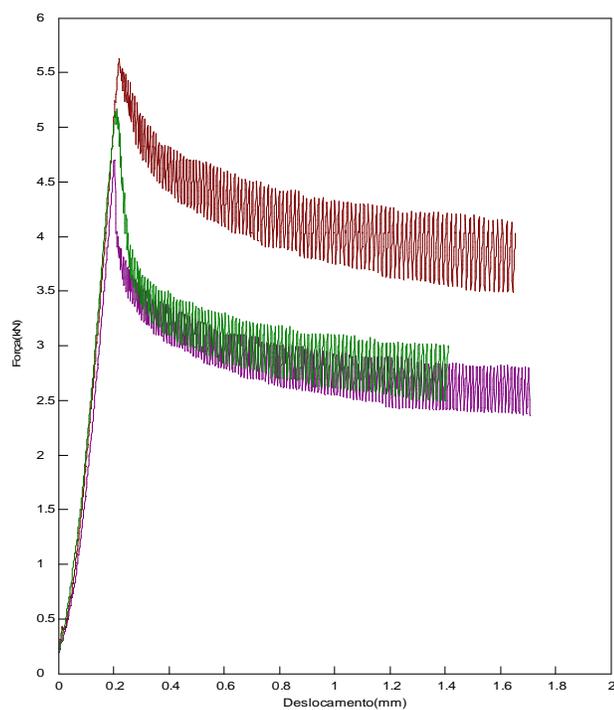


Figura 4.34b – Pasta de cimento com adição de 10% de borracha triturada, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.



Figura 4.35 – Borracha triturada na parte interna da bainha cimentante.

Na seqüência adicionou-se poliuretana (PU) à pasta de cimento (5, 10 ou 15%), nas condições de temperatura e tempo de cura. Os ensaios com adição de 5% de PU são ilustrados nas figuras 4.36 a b.

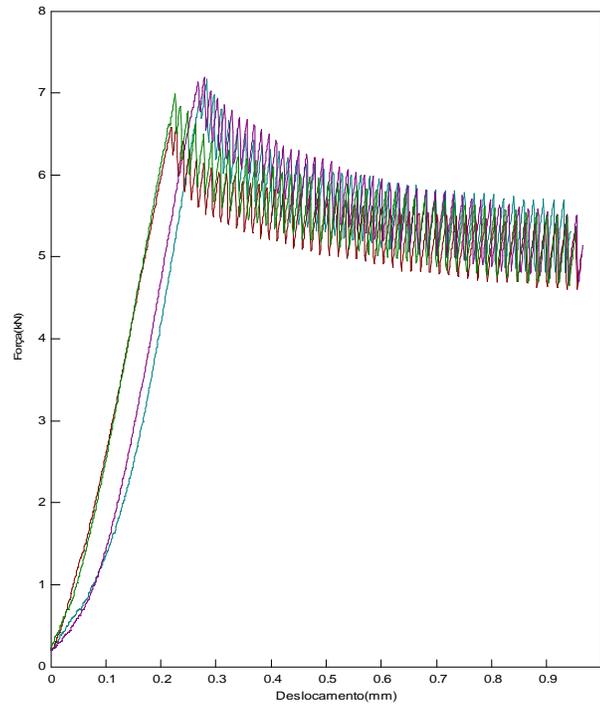


Figura 4.36a – Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretana, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

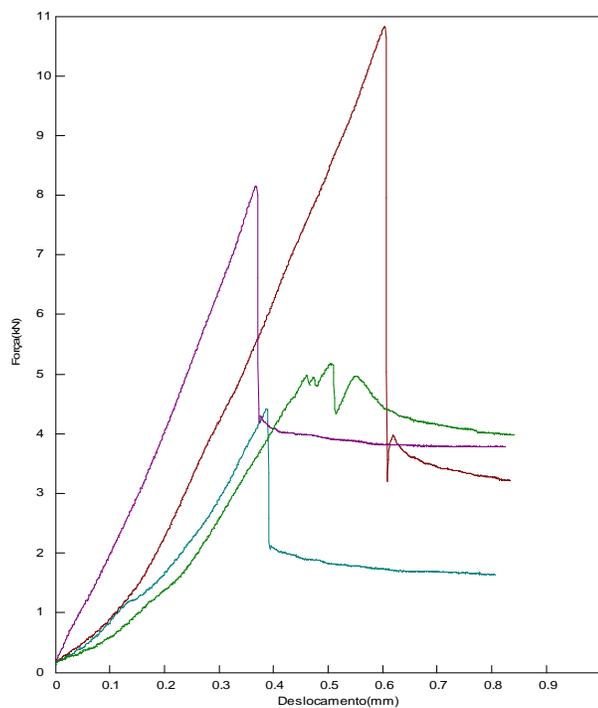


Figura 4.36b – Pasta de cimento com adição de 5% de poliuretano, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.

Já com adição de 10% de poliuretano obtiveram-se os resultados ilustrados nas figuras 4.37a e b.

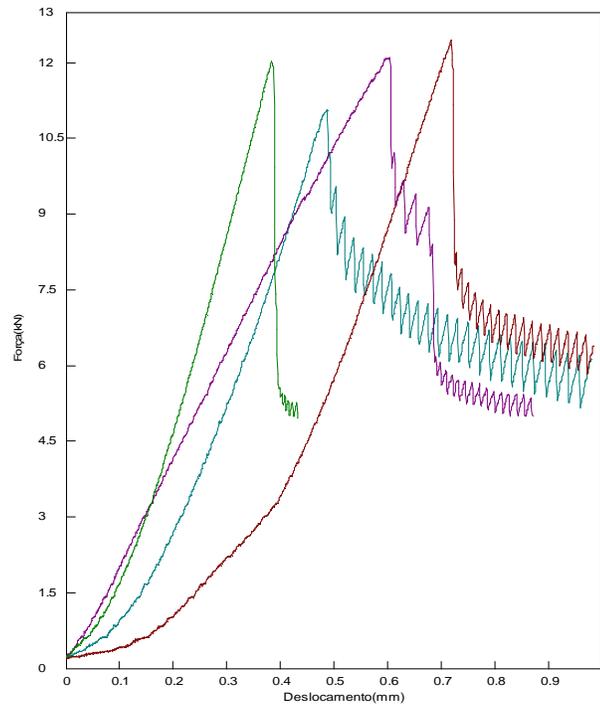


Figura 4.37a – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

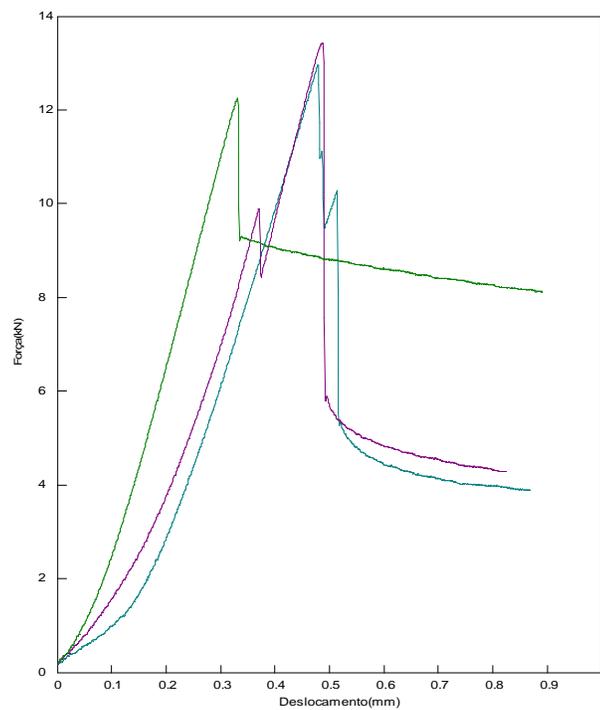


Figura 4.37b – Pasta de cimento com adição de 10% de poliuretana, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.

A figura 4.38 mostra a interface bainha de cimento - revestimento metálico após ciclagem térmica. É possível observar o efeito causado pela dilatação volumétrica do aço sobre a bainha de cimento. Pode-se notar que após o resfriamento há um *gap* na interface, fazendo com que a tensão de cisalhamento diminua.

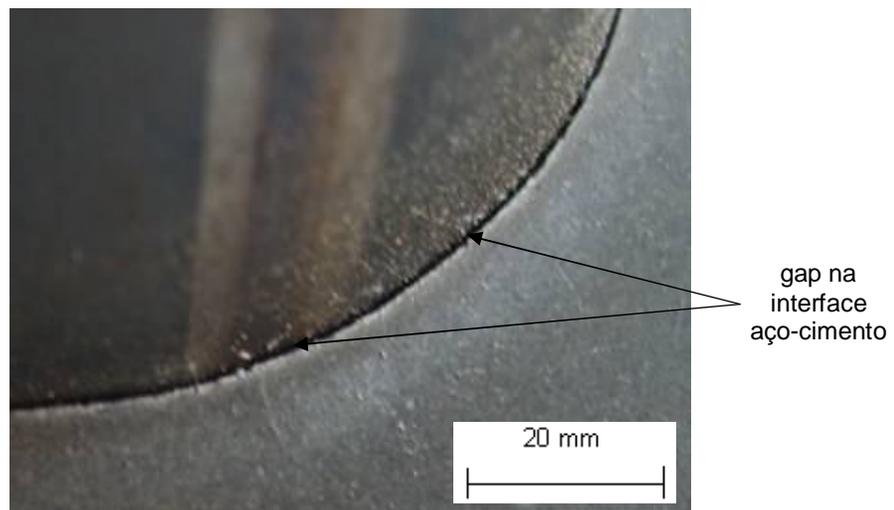


Figura 4.38 – Interface revestimento metálico – bainha de cimento após ciclagem térmica

E, finalmente, com adição de 15% de poliuretana obtiveram-se os resultados ilustrados nas figuras 4.39 a e b.

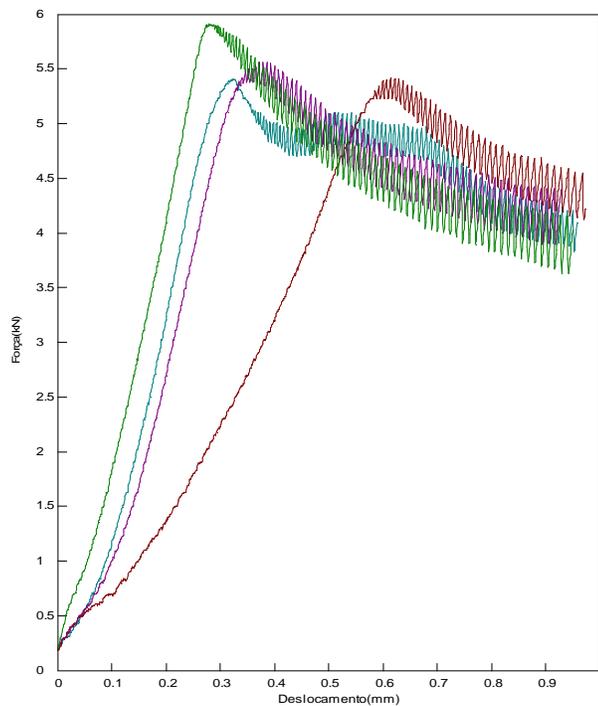


Figura 4.39a – Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretano, com ciclagem térmica e 14 dias de cura.

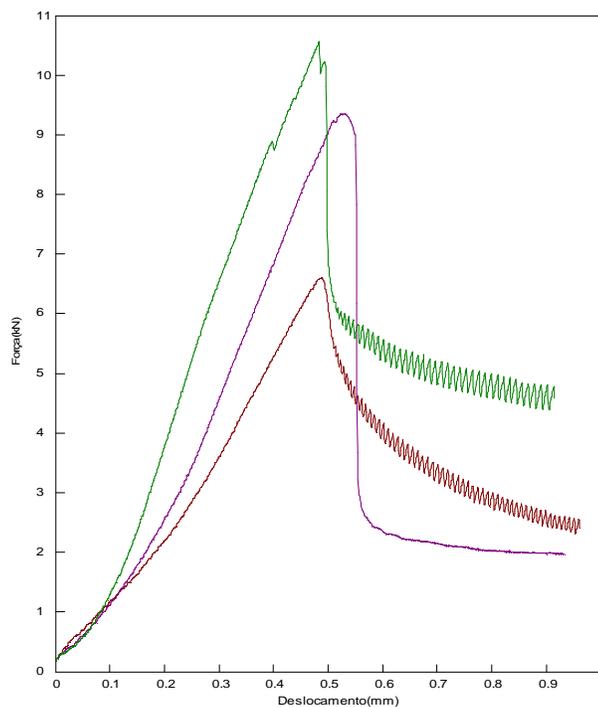


Figura 4.39b – Pasta de cimento com adição de 15% de poliuretano, com ciclagem térmica e 28 dias de cura.

O gráfico da figura 4.40 e a tabela 4.1 resumem os resultados dos ensaios de aderência com e sem ciclagem térmica. É possível avaliar o comportamento da tensão de cisalhamento na interface revestimento metálico – bainha de cimento com as diferentes concentrações de poliuretano utilizadas como adição à pasta de cimento.

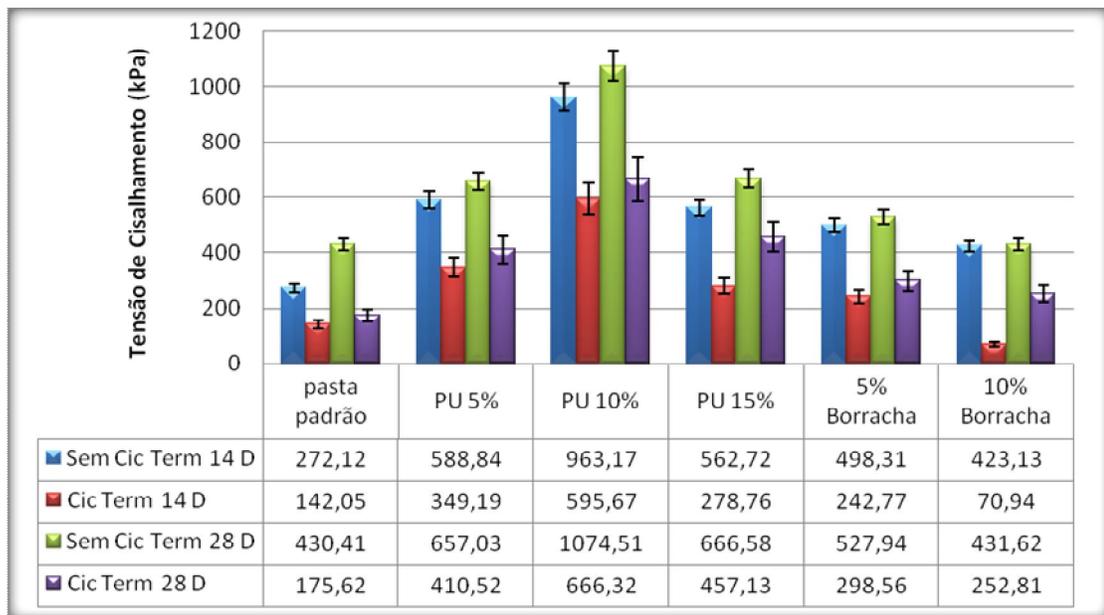


Figura 4.40 – Resumo dos resultados dos ensaios de aderência com e sem ciclagem térmica.

Tabela 4.1 – Resumo dos resultados com e sem ciclagem térmica

<i>Pastas</i>	<i>Tempo de cura (Dias)</i>	<i>Tensão de cisalhamento (kPa)</i>
Padrão sem cic.	14	272 ± 76
	28	430 ± 127
Padrão com cic.	14	142 ± 55
	28	175 ± 49
5% PU sem cic.	14	588 ± 169
	28	657 ± 80
5% PU com cic.	14	349 ± 5
	28	410 ± 129
10% PU sem cic.	14	963 ± 59
	28	1074 ± 116
10% PU com cic.	14	595 ± 24
	28	666 ± 25
15% PU sem cic.	14	562 ± 28
	28	666 ± 46
15% PU com cic.	14	278 ± 29
	28	457 ± 84
5% de Borracha sem cic	14	498 ± 17
	28	527 ± 45
5% de Borracha com cic.	14	242 ± 101
	28	298 ± 23
10% de Borracha sem cic.	14	423 ± 29
	28	431 ± 18
10% de Borracha com cic.	14	71 ± 12
	28	253 ± 19

O que se pode observar foi uma redução considerável da tensão de cisalhamento devido à ciclagem térmica. Durante o aquecimento, houve a dilatação volumétrica do revestimento metálico, promovendo aumento da aderência do

cimento ao revestimento. Contudo, após o resfriamento e conseqüente contração do revestimento metálico do poço, ocorre o descolamento da bainha de cimento, resultando em diminuição da tensão de cisalhamento do conjunto. Isto ocorre devido ao menor coeficiente de expansão térmica do cimento em relação ao aço e ao seu caráter frágil. Por meio desses ensaios, foi possível constatar que a geometria de ensaios proposta é sensível a alterações na aderência do conjunto, causadas por situações reais encontradas nas condições de poços, especialmente aqueles sujeitos à injeção de vapor.

Já na figura 4.41 e tabela 4.2 é feita uma análise das perdas de aderência entre os ensaios executados sem ciclagem térmica e com ciclagem térmica.

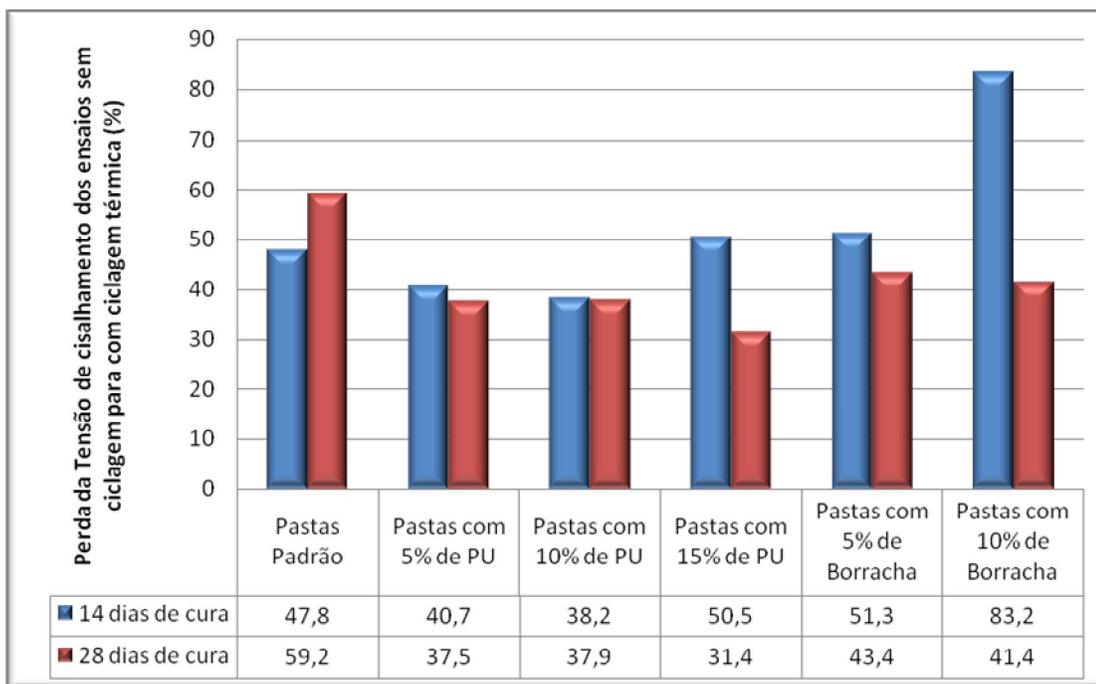


Figura 4.41 – Comparação das perdas de aderência dos ensaios sem e com ciclagem térmica.

Tabela 4.2 – Comparativo das perdas de aderência entre as pastas com aplicação da ciclagem térmica.

Comparação entre os ensaios com e sem ciclagem térmica	Tempo de Cura (Dias)	Perda de Aderência do ensaio sem ciclagem para com ciclagem (%)
Pastas Padrão	14	47,8
	28	59,2
Pasta com 5% de PU	14	40,7
	28	37,5
Pasta com 10% de PU	14	38,15
	28	37,9
Pasta com 15% de PU	14	50,5
	28	31,4
Pasta com 5% de Borracha	14	51,3
	28	43,4
Pasta com 10% de Borracha	14	83,2
	28	41,4

Os resultados dos ensaios realizados com a geometria proposta mostraram que a adição de polímero à pasta de cimento diminuiu o efeito causado pela ciclagem térmica na perda de aderência entre o revestimento metálico e a cimentação. Esse fato é possível porque o cimento com adição de polímero resulta em uma pasta com características viscoelásticas que melhoram seu contato com a superfície do revestimento durante o aquecimento. Esse comportamento influencia diretamente também o deslocamento máximo no rompimento do material (figura 4.42), resultando em maior energia de ruptura do sistema.

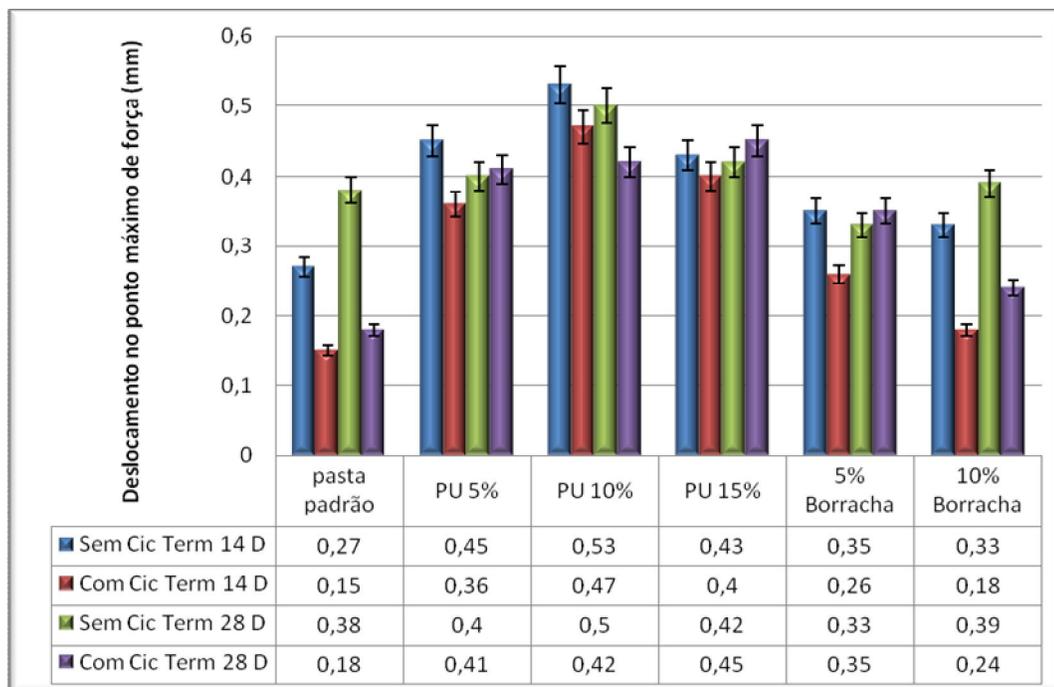


Figura 4.42 – Comparação do deslocamento no ponto máximo de força dos ensaios de aderência.

É possível observar que as pastas com adição de poliuretana (10 e 15%) faz com que a aderência entre o cimento e o aço utilizado suporte maiores cargas aplicadas até o rompimento. Isso sugere maiores tensões de cisalhamento na interface, contribuindo, conseqüentemente, para a estabilidade mecânica do poço de petróleo.

Como observado com as tensões de cisalhamento, também há um aumento da energia de ruptura nos ensaios onde foi adicionada poliuretana (figura 4.43). É possível indentificar que as maiores energias de fratura estão relacionadas com os maiores valores de tensão de cisalhamento, ou seja, para a pasta com 10% de poliuretana.

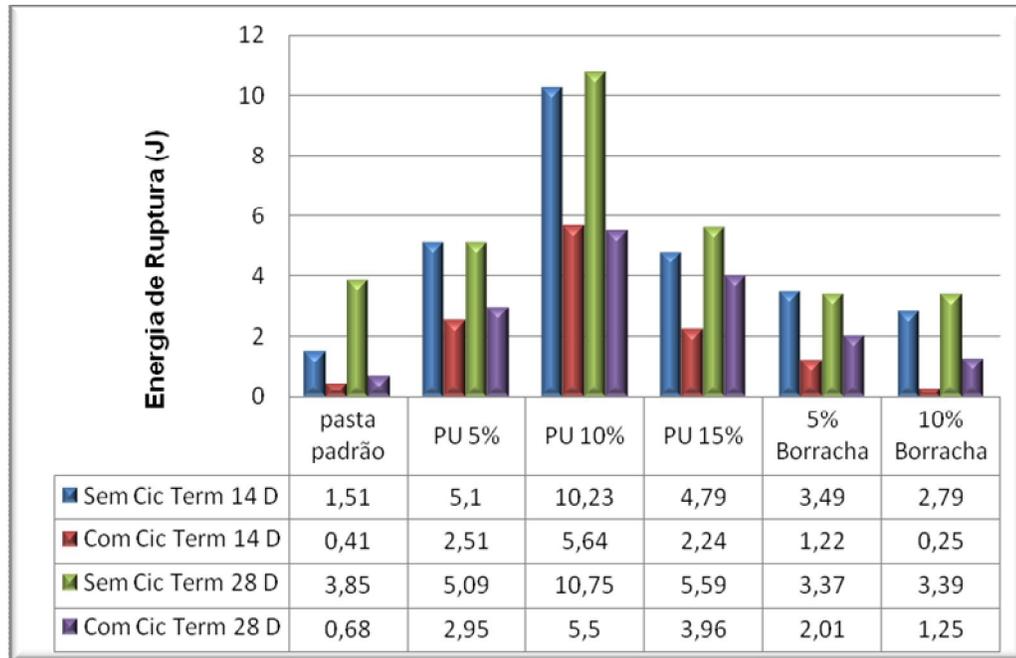


Figura 4.43 – Energia de ruptura dos ensaios de aderência.

Nos cálculos da energia de ruptura foi considerada a área determinada pela parte em azul da figura 4.44. Já a parte em verde é desprezada por se tratar de acomodação do equipamento à amostra. Vale à pena observar que até o ponto máximo de força tem-se deformação elástica. Após esse ponto, que é o ponto máximo de deslocamento do punção, acontece em alguns gráficos um comportamento determinado de flutuação do deslocamento.

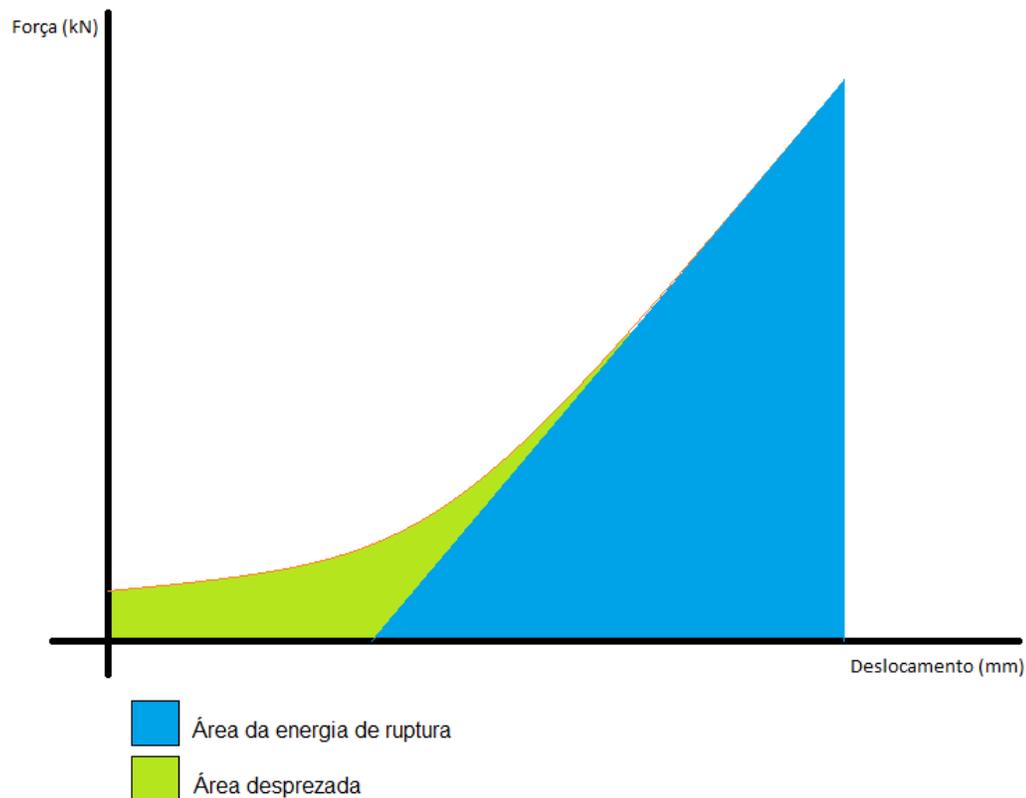


Figura 4.44 – Área utilizada para o cálculo da energia de ruptura

Nas tabelas 4.3 e 4.4 estão marcadas com um 'X' as condições onde foi observada flutuação da tensão de cisalhamento. É possível perceber que existe uma forma de variação de tensão de cisalhamento em função do deslocamento da máquina que difere do comportamento dos outros gráficos. De acordo com análise feita na tabela 6 nota-se que essa flutuação da tensão de cisalhamento não houve predominância nos ensaios nem com 14 dias e nem para os com 28 dias de cura, o que indica inicialmente que esse comportamento independe do tempo de cura. Mas, as menores tensões estão nos ensaios com 14 dias de cura e em todos os ensaios com ciclagem térmica. Nota-se que há uma predominância desse comportamento nessa situação, ou seja, de baixas tensões de cisalhamento.

Em outra análise, feita a partir da tabela 4.4, foi possível observar esse comportamento em função das faixas de tensões de cisalhamento. Percebe-se que não houve flutuação em tensões acima de 600 kPa, o que reforça que esta só acontece em baixas tensões.

Pode-se concluir, assim, que a flutuação da tensão de cisalhamento acontece quando a energia de ruptura é baixa. Diante disso pode-se também afirmar que quando a energia de ruptura acumulada é alta e o rompimento é brusco não há o aparecimento da flutuação da tensão de cisalhamento.

Tabela 4.3 – Análise da flutuação da tensão de cisalhamento dos gráficos em função do tempo de cura

<i>Pastas</i>	<i>Tempo de Cura (Dias)</i>	
	14	28
<i>Padrão SC</i>		
<i>Borracha 5% SC</i>	X	X
<i>Borracha 10% SC</i>		X
<i>PU 5% SC</i>		
<i>PU 10% SC</i>		
<i>PU 15% SC</i>		
<i>Padrão CC</i>		
<i>Borracha 5% CC</i>		X
<i>Borracha 10% CC</i>	X	X
<i>PU 5% CC</i>	X	
<i>PU 10% CC</i>	X	
<i>PU 15% CC</i>	X	X

SC: Sem Ciclagem Térmica

CC: Com Ciclagem Térmica

Tabela 4.4 – Análise da flutuação da tensão de cisalhamento dos gráficos em função das faixas de tensão.

<i>Pastas</i>	<i>Tensão de Cisalhamento (kPa)</i>		
	<i>< 300</i>	<i>300 < x < 600</i>	<i>>600</i>
<i>Padrão SC</i>			
<i>Borracha 5% SC</i>		XX	
<i>Borracha 10% SC</i>		X	
<i>PU 5% SC</i>			
<i>PU 10% SC</i>			
<i>PU 15% SC</i>			
<i>Padrão CC</i>			
<i>Borracha 5% CC</i>	X		
<i>Borracha 10% CC</i>	XX		
<i>PU 5% CC</i>		X	
<i>PU 10% CC</i>		X	
<i>PU 15% CC</i>	X	X	

À primeira vista, pode-se supor que o comportamento observado nas figuras 4.6, 4.11b, 4.33b, 4.34, 4.36a, 4.37a e 4.39 pode ter sido causado pela adição da poliuretana à pasta de cimento. Mas, baseado nos ensaios feitos por Pereira (2005) de aderência com a mesma metodologia de ensaio, foi observado que houve o aparecimento da flutuação sem poliuretana ou borracha triturada. Logo, chega-se a conclusão que esse comportamento não depende do uso de polímeros.

No capítulo 2 desse trabalho, de acordo com a tabela 2.5 e as figuras 2.10 a 2.13, pode-se perceber que para tensões de cisalhamento menores que 500 kPa observou-se o mesmo comportamento e para tensões maiores que 500 kPa não foi possível observar nenhuma incidência. Isto reforça a idéia de que a flutuação da tensão de cisalhamento só acontece quando se medem baixas energias de ruptura. É possível notar que os ensaios feitos com tubos de aço sem tratamento superficial e os tubos lixados na longitudinal mostraram flutuação, ao contrário dos tubos

lixados na transversal e os hidrojateados, onde se obteve alta energia de ruptura e não houve o aparecimento de flutuação.

Uma das preocupações mais importantes desse estudo está relacionada com a fase com que a poliuretana se encontra de acordo com a temperatura de fundo de poço. Em geral, os poços que utilizam injeção de vapor são poços de baixa profundidade e com óleos que possuem °API menores que 22,3.

Um estudo com 577 medidas de temperaturas de fundo de poço (TFP) oriundas de 207 poços permite observar o gradiente geotérmico médio obtido nessa situação [CAVALCANTE, 2004]. A figura 4.45 mostra com detalhes a correlação entre as profundidades dos poços e suas respectivas temperaturas.

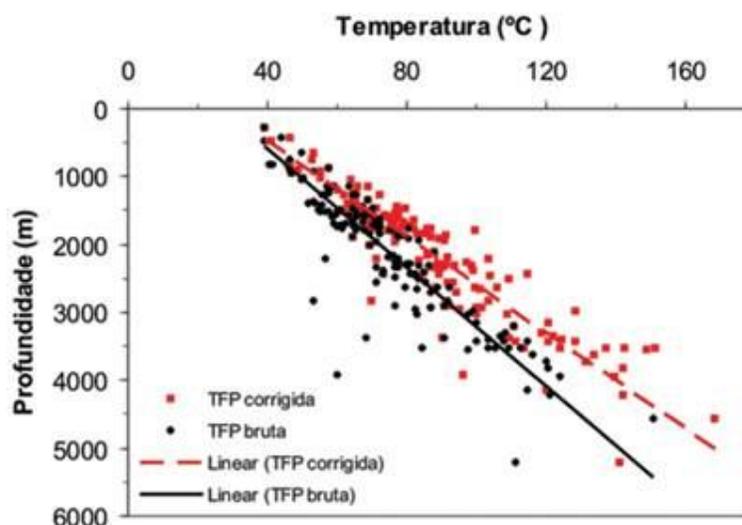


Figura 4.45 – Temperaturas de fundo de poço que foram corrigidas pela solução das integrais exponenciais (■) e não corrigidas (●) das bacias estudadas. Pelos mínimos quadrados, gradiente geotérmico de $28,3 \pm 1,6 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$, $R^2 = 0,84$, para as temperaturas corrigidas (linha tracejada) e $22,9 \pm 1,5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$, $R^2 = 0,74$, para não corrigidas (linha contínua) [CAVALCANTE, 2004].

Logo, as temperaturas obtidas são baixas, em torno de 38 a 50° C, ou seja, bem próximas da temperatura ambiente. Nesta temperatura é que ocorre a cura das pastas de cimento do estudo em questão.

A resistência de matrizes modificadas com polímeros depende diretamente da temperatura à qual o material está submetido. Esta dependência está correlacionada à propriedade de transição vítrea (T_g) apresentada pelos polímeros e que indica a

temperatura de passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de mudança estrutural.

Sendo assim, reportando da (Chemtura Product) a temperatura de transição vítrea (T_g) da dispersão aquosa de poliuretana denominada Witcobond W-320 é de -12°C . As PUs que possuem T_g abaixo da temperatura ambiente são denominadas elastoméricas, confirmando, assim o comportamento viscoelástico das pastas com adição de poliuretana.

Outro fator preponderante a ser observado é o aumento da tensão de cisalhamento dos ensaios feitos com o tempo de cura de 14 dias para os ensaios com 28 dias. Isso se deve à leve expansão do silicato de cálcio hidratado $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CSH, onde H equivale a H_2O) e do gel de tobermorita com a liberação de cal na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ também chamado de Portlandita. O gel de tobermorita é o principal responsável pelas propriedades hidráulicas dos cimentos.

A alita (silicato tricálcico, Ca_2SiO_5) forma o volume do clínquer (40 – 70% por massa) com tamanhos de cristais de $150\ \mu\text{m}$. Ela geralmente apresenta uma seção transversal de um cristal hexagonal e reage rapidamente com a água, sendo, portanto, responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica nos primeiros 28 dias.

A belita (silicato dicálcico, Ca_2SiO_4) forma 15 a 45% do clínquer, e apresenta tamanho de cristais variando de 5 a $40\ \mu\text{m}$. Ela é menos reativa do que a alita, mas contribui para as resistências acima de 28 dias. Na hidratação, tanto a alita quanto a belita formam o silicato hidratado de cálcio (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Na Figura 4.46 é possível observar esses dois constituintes do cimento hidratado.

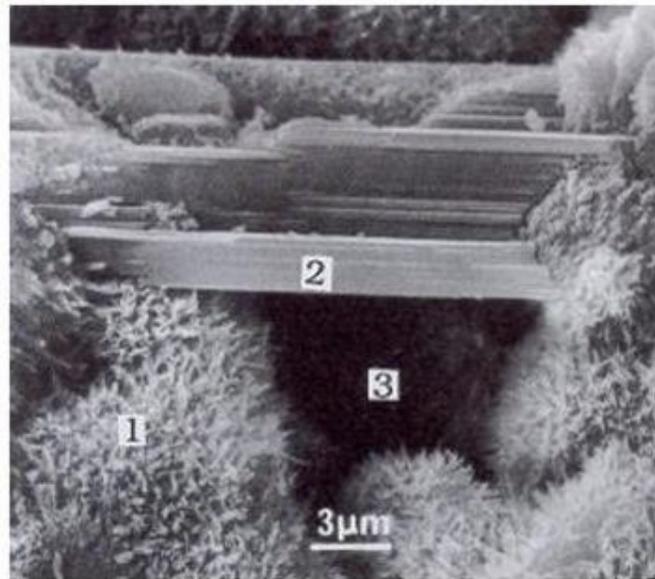


Figura 4.46 – Microestrutura do cimento hidratado.

1 - C-S-H; 2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandita) e 3 - vazio capilar [MORANVILLE-REGOURD, 1992].

Observando-se o intervalo de tempo entre 7 e 28 dias (Figura 4.47) pode-se notar que tanto o silicato de cálcio hidratado quanto a Portlandita são as fases que mais aumentam em proporção de massa em relação aos outros constituintes. Sendo assim, a expansão desses dois constituintes influi no aumento da tensão de cisalhamento entre o aço e o cimento.

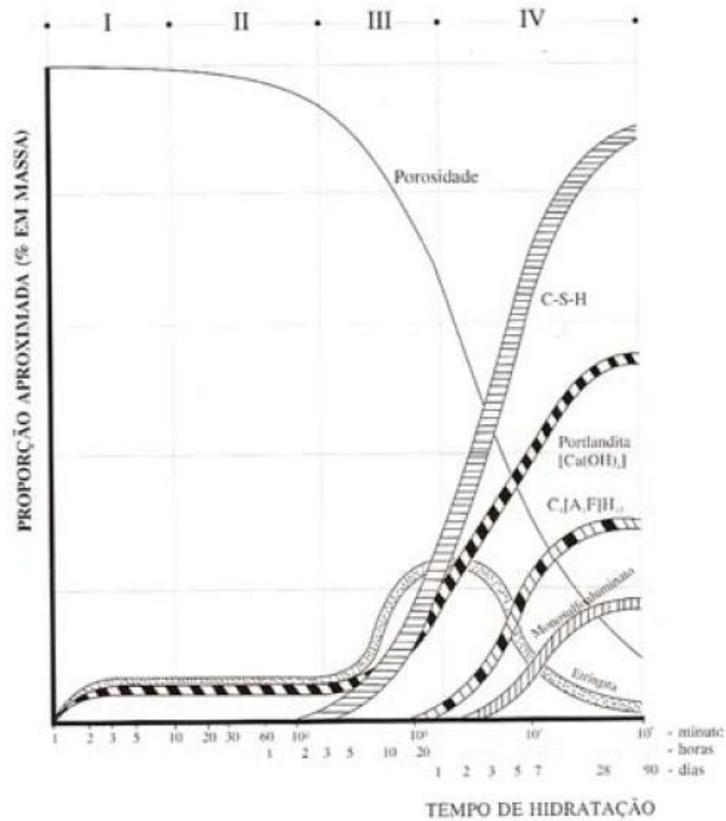


Figura 4.47 – Proporção aproximada (% massa) em função do tempo de hidratação [MORANVILLE-REGOURD, 1992].

Também se analisou o comportamento das pastas de cimento com a adição da borracha triturada, ou seja, da SBR como o intuito de observar o estado que essa borracha se encontra com as condições de cura e temperatura utilizadas.

A figura 4.48 apresenta as temperaturas de transição vítrea do SBR, modificado e não-modificado [NETO, 1999].

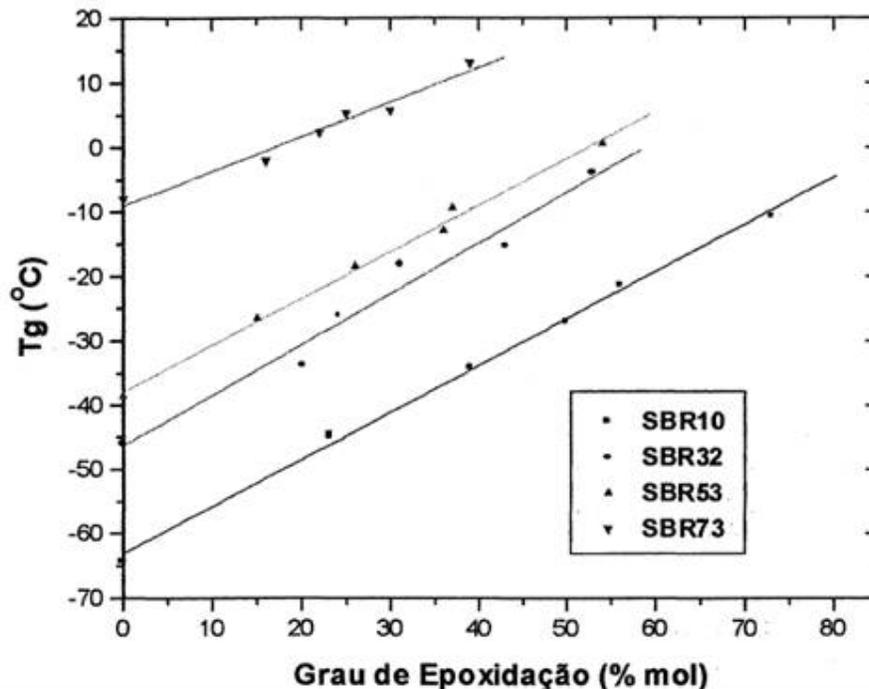


Figura 4.48 – Variação da Tg em função do percentual de epoxidação de diferentes borrachas. Os valores de Tg foram determinados com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} [NETO, 1999].

A temperatura de transição vítrea das borrachas não-modificadas varia em função do teor de estireno e do teor de unidades vinílicas. Observa-se, desta forma, que a Tg é igual a $-64,37 \text{ °C}$ para a SBR10 (não-modificada) e $-7,96 \text{ °C}$ para a SBR73. Quanto maior o número de unidades vinílicas, maior a temperatura de transição vítrea.

A proximidade das temperaturas de transição vítrea entre a SBR32 e a SBR53 deve-se ao fato da SBR53 contém um menor teor de estireno na sua composição [NETO, 1999].

De acordo com as informações de Neto (1999), pode-se observar que as Tgs encontradas, de modo semelhante à Tg da poliuretana, foram todas abaixo da temperatura ambiente, ou seja, a borracha se encontra também em estado denominado elastomérico, e também contribuindo para o estado viscoelástico das pastas de cimento com adição de borracha triturada.

Apesar de a borracha triturada (SBR) estar no estado elastomérico no período de cura das pastas, assim como a poliuretana (PU), não foi possível obter o mesmo sucesso nos resultados encontrados com a adição da poliuretana. As pastas com adição de borracha possuem duas fases. Por outro lado, com a adição de poliuretana, as pastas de cimento formam um sistema homogêneo, contribuindo, com melhor aderência na interface entre o aço e o cimento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- ✓ A adição de borracha melhora a aderência com relação a pasta padrão porém esta diminui consideravelmente após ciclagem térmica.
- ✓ As pastas com adição de poliuretana, além de apresentar melhor aderência entre revestimento metálico e bainha de cimento em relação à pasta padrão, minimizam a perda de aderência na interface após ciclagem térmica.
- ✓ O melhor comportamento das pastas com poliuretana é devido a suas características viscoelásticas que melhoram seu contato com a superfície do revestimento durante o aquecimento.
- ✓ As pastas com adição de poliuretana promoveram maiores energias de ruptura.
- ✓ O comportamento de flutuação nos gráficos de tensão de cisalhamento é decorrente da energia de ruptura do sistema. Quanto maior essa energia, maior é o seu rompimento brusco, anulando, assim, o aparecimento da flutuação.

- ✓ O melhor comportamento da adição da poliuretana com relação a adição de borracha triturada às pastas de cimento é devido à formação de um sistema homogêneo contendo uma matriz polimérica, enquanto com a adição da borracha triturada formam-se duas fases na pasta.

REFERÊNCIAS

A. ATAL E Y.A. LEVENDIS; **Comparison of the Combustion Behaviour of Pulverized Waste Tyres and Coal**; *Fuel*, 1995 74(11), 1570-1581.

BARBOSA, M. P., **Uma Contribuição Experimental e Numérica sobre Estruturas de Concreto Armado de Elevado Desempenho: estudo da Aderência-Ancoragem e o comportamento de Vigas Fletidas**. Ilha Solteira, 1998. 174p. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

BARBOSA, M. T. G., **Avaliação do Comportamento da Aderência em Concretos de Diferentes Classes de Resistência**. Rio de Janeiro 2002, 203p. Tese (Doutorado) – COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BIEZEN E. & RAVI, K.: **Designing Effective Zonal Isolation for High-Temperature and Low Temperature Wells**, paper SPE 57583 presented at the SPE / IADC Middle East Drilling Technology Conference, Abu Dhabi, UAE, November 8-10, 1999.

B.I. LEE, L. BURNETT, T. MILLER, B. POSTAGE E J. CUNEO; **“Tyre Rubber/Cement Matrix Composites”**; *Journal of Materials Science Letters*, 1993, 12(13), 967-968.

BOSMA M., RAVI, K., VAN DRIEL, W., SCHREPPERS, G. (1999): **“Design Approach to Sealant for the Life of The Well”**, SPE paper 56536.

BOSMA, M., SCHWING, A. (2001): **“Improved Experimental Characterization of Cement/Rubber Zonal Isolation Materials”**, SPE paper 64762.

BLACKLEY, D.C., **Polymer latices: science and technology applications of lattices**, Editora Chapman & Hall, 2 ed., v.3; p.684, 1998.

CAVALCANTE, A. G., ARGOLO, R. M., CARVALHO, H. S.; **Correção de dados de temperatura de fundo de poço (TFP)**, revista brasileira de geofísica, **6**, São Paulo – SP (2004).

COELHO L. C.; MENDES R. B.; ALVES J. L. D.; D'ALMEIDA A. R.; CAMPOS G. **“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, 2003.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB), **Reinforcement, Bond and Anchorage**, Paris, Bulletin d'information, 118, 1979.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB), **Bond action and bond behaviour of reinforcement**, Paris, Bulletin d'information, 151, 1982.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. **Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications**. Progress in Polymer Science, v. 32, p. 352-418, 2007.

CHEONG, I. W. et al., **Kinetic aspects of chain extension reaction using water-soluble diamines in aqueous polyurethane dispersion**. Journal of Dispersion Science and Technology. Vol. 23, (2002), pp. 511-518.

CRAFT, B.C.; HAWKINS, M.F. Applied petroleum reservoir engineering. Second edition, prentice Hall PTR, New jersey, 1991.

DAVIES, D.R. & HARTOG, J. J.: **Foamed Cement – a Cement with many Applications**, SPE 9598 presented at the SPE Middle East Oil Technical Conference, Bahrain March 9-12, 1981.

DEWACKER, D. R.; MCAD, B. Cement mortar systems using blends of polysaccharides and cold-water-soluble unmodified starches. US Patent 5,575,840, 1996.

DÖNGES, R.; HILBIG, J. Process for producing low-molecular weight polysaccharide ether. Eur. Pat. Appl, EP 0676415, 1995.

DOWELL SCHLUMBERGER, **Cementing Technology**, Ed. Nova Communications Ltd, London, England, 1984.

DUCATTI, V. A. **Concreto de Elevado Desempenho: Estudo da Aderência com a Armadura**. São Paulo, 1993. 259p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

D. RAGHAVAN, H. HUYNH E C.F. FERRARIS; “Workability, Mechanical Properties and Chemical Stability of a recycled Tyre Rubber-Filled Cementitious Composite”; *Journal of Materials Science*, 1998, 33, 1745-1752.

FILHO, F. M. A.; **Contribuição ao estudo da aderência entre barras de aço e concretos auto-adensáveis**. Tese apresentada à escola de engenharia de São Carlos, São Carlos-SP, 2006

FRANÇA, V. H.; **Aderência Aço-concreto – Uma Análise do Comportamento do Concreto Fabricado com Resíduos de Borracha**, 144f. dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira-SP, 2004.

F.G. SMITH, E.J. DANIELS e A.P.S. TEOTIA; “**Testing and Evaluating Commercial Applications of New Surface-Treated Rubber Technology Utilizing Waste Tires**”; *Resources, Conservation and Recycling*, 1995.

FREITAS, J. J. **Validação de uma Metodologia de Ensaio de Resistência ao Cisalhamento para Avaliação da Aderência de Interfaces Revestimento Metálico-Bainha de Cimento Aplicada a Poços de Petróleo**. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2007.

FUJISHIMA, I. **Efeito das Condições de Superfície do Revestimento Metálico sobre a Aderência de Cimentos para Poços Produtores de Petróleo**, Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor petróleo e gás – PRH30, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, referente à especialização em Ciência e Tecnologia de Materiais Aplicados à Indústria de Petróleo e Gás Natural. UFRN, 2005.

GALVÃO, E. R. P. – **Injeção de vapor e solvente como um método de recuperação avançada em reservatórios de óleos pesados**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2008

GALDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. **On the Rheological Parameters Governing Oilwell Cement Slurry Stability**. In: Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, v. 12, p. 85-91, 2004.

G.L. HUTCHINSON E G. STRANAGHAN; **“Rubber Isolators for Structures”**; *Concrete International*, 1990, 12(4), 57-58.

GOODWIN, K. J., CROOK, R. J. (1992): “Cement Sheath Stress Failure”, SPE paper 20453.

H.A. TOUTANJI; "The Use of Rubber Tire Particles in Concrete to Replace Mineral Aggregates"; **Cement & Concrete Composites**, 1996, 18, 135-139.

H. ROSTAMI, J.LEPORE, T. SILVERSTRIM E I. ZANBI; **“Use of Recycled Rubber Tyres in Concrete”**; Concrete 2000 – Economic and Durable Construction Through Excellence, Proceedings of the International Conference, university of Dundee, Scotland, UK, September, 1993, Vol 2, 391-399.

I. B. TOPÇU; **"The Properties of Rubberized Concretes"**; Cement and Concrete Research 1995 25(2), 304-310.

JANG, J. Y. et al., **Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion**. Colloids and Surfaces. Vol. 196, (2002), pp. 135-143.

JHON, Y. et al., **Chain extension study of aqueous polyurethane dispersion**. Colloids and Surfaces. Vol. 179, (2001), pp. 71-78

KIM, B.K., 1996, **Aqueous polyurethane dispersion**. Colloid Polymer Science 274, 599-611.

KIRK-OTHMER, **Encyclopedia of Chemical Technology**; John Wiley & Sons, New York, 3^a ed, 1982.

LAPASIN, R.; PRICL, S. Rheology of polysaccharide systems. In: **Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**. London: Blackie Academic & Professional, p. 251-293, 1995a.

LAPASIN, R.; PRICL, S. Rheology. In: **Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**. London: Blackie Academic & Professional, p. 164-249, 1995b.

LEE, H.T.; Wu, S.Y.; Jeng, R. J. **Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions**. Colloids and surfaces A, phusiconchem. Eng. Aspects., In Press, 2005

MAITLAND, G. C. **Oil and gas production**. Schlumberger Cambridge Research, Current Opinion in Colloid and Surfaces Science, v.5, p. 301-311, United Kingdom, 2000.

M. I. GARCIA; **Adição de Biopolímero em Pastas de Cimento para Utilização em Poços de Petróleo**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

M. I. GARCÍA; M. B. CECATO; V. M. SCHMIDT; K. F. PORTELLA; H. M. WILHELM; C. RIBEIRO; M. R. SIERAKOWSKI, **Adição de biopolímeros ao cimento Portland para obtenção de pastas flexíveis**, Universidade Federal do Paraná, 2006.

MARKUSCH, P.H.; TIRPAK, R.E., 1990, **Waterborne polyurethane ionomers. Waterborne and Higher-solids Coatings Symposium**, 1990, New Orleans, USA.

MERLIN, F.; GUITOUNI, H.; MOUHOUBI, H.; MARIOT, S.; VALLÉE, F.; DAMME, H.V., **Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates**, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p.1-10, 2005.

MIRANDA, C. R. – **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química** / Cristiane Richard de Miranda – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

MONTEIRO, P. **Cement Portland**. Berkeley: University of California, 2002. 39p. Apostila.

MORANVILLE-REGOURD. M.; Microstructure of high performance concrete. In: MALIER, Y. **High performance concrete** – from material to structure. London, E e FN Spon, **3-13**, 1992.

N.A. ALI, A.D. AMOS e M. ROBERTS; “**Use of Recycled Rubber Tyres in Concrete**”; Concrete 2000 – Economic and Durable Construction Through Excellence, Proceedings of the International Conference, university of Dundee, Scotland, UK, September, 1993, Vol 2, 379-390.

NANDA, A. K. et al., **Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersion prepared by prepolymer method**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 98, (2005), pp. 2514-2520.

NELSON, E. & GUILLOT, D. (Ed.), **Well Cementing, 2nd Ed.**, Schlumberger, 2006.

N.N. ELDIN E A.B. SENOUCI; "**Observations on Rubberized Concrete Behavior**"; *Cement, Concrete and Aggregates*, 1993.

N.N. ELDIN E A.B. SENOUCI; "**Use of Scrap Tires in Road Construction**"; *Journal of Construction Engineering and Management*, 1992, 118(3), 561-576.

NETO, C. P.; **Epoxidação de borracha SBR: obtenção e avaliação de propriedades**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, curso de pós-graduação em Química, 1999.

NOIK, C., RIVEREAU, A., VERNET, C. (1998): "**Novel Cements Materials for High Pressure/High Temperature Wells**", SPE paper 50589.

NOIK, C., RIVEREAU, A. (1999): "Oil Well Cement Durability", SPE paper 56538

PLANK, J. **Applications of Biopolymers in Construction Engineering**. In: *Biopolymers*. Münster: Wiley-VCH, v.10, p. 29-93, 2004.

OHAMA, Y., **Polymer-based admixtures**, *Cement and Concrete Research*, v. 20, p.189-212, 1998.

PEREIRA, F.S.C.; **Avaliação da aderência de interfaces cimento/revestimento metálico em poços de petróleo, 52-59** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, (2005).

PEREZ-LIMIÑANA, M.A., ARAN-AÍS, F., TORRO-PALAU, A.M., ORGILÉS-BARCELÓ, A.C, MARTÍN-MARTINEZ, M., 2005, **Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups**. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 507-517.

RAE, P. & DI LULLO, G., **A Comparative Study of Mechanical Properties of Density-Reduced Cement Compositions**, paper SPE 90068 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, September 26-29, 2004 (b).

RAE, P. & DI LULLO, G., **Lightweight Cement Formulations for Deep Water Cementing: Fact and Fiction**, paper SPE 91002 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, September 26-29, 2004.

REDDY, B.R. et al., **Value Created Through Versatile Additive Technology and Innovation for Zonal Isolation in Deepwater Environment**, paper SPE 77757 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, 29 September 26- 3 October 2002.

REYNOLDS, G. C; REDDY, A., **“Bond Strength of Deformed bars”**, In: Bond and Concrete 23°, Londres, P. Bartoz, 1982.

RIBEIRO, J. L. D., **Análise Experimental dos Fatores que Influenciam a Aderência em Barras Nervuradas**. Porto Alegre 1985. 180p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade federal do Rio Grande do Sul-RS.

R. H. Schuster; **Recycling of Rubber: Problems and Strategies**; Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, 1993.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **“Engenharia de Reservatórios de Petróleo”**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ. 2006.

SMITH, D.K., **Cementing**, SPE Monograph 4, 5th Printing, 2003.

SAKAI, E., SUGITA, J. **Composite Mechanism of Polymer Modified Cement. Cement and Concret Reseach**. V.25, n.1, p.127-135, 1995;

SOROUSHIAN, P; CHOI, K; PARK, G; ASLANI, F. **“Bond of Deformed bars to Concrete: Effects to Confinement and Strength of Concrete”**, ACI Materials Journal, v. 88, n. 3, (may/june), pp. 227-232, 1991.

SORETZ, S., **“A Comparison of bean test and Pull-out-test”**, Matériaux et Constructions, v. 5, n. 28, (July-Aug), pp. 261-264, 1972.

SUNDAR, S., ARUNA, P., VENKATESHHWARLU, U., RADHAKRISHNAN, G., 2004, **Aqueous dispersion of polyurethane cationomers: a new approach for hydrophobic modification and crosslinking**. Colloid Polymer Science 283, 209-218.

THIERCELIN, M. J., DARGAUD, B., BARET, J. F., RODRIGUEZ, W. J.(1997): **“Cement Design based on Cement Mechanical Response”**, SPE paper 38598.

U. T. BEZERRA; **Compósito Portland-Biopolímero para Cimentação de Poços de Petróleo**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2006.

VIEIRA, F.M.P., **Estudo do Comportamento da Aderência das barras de Aço no Concreto de Alta Resistência com Adição de Microssílica**. Porto Alegre, 1994. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

VILAR, W.D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Editora Vilar Consultoria, 3ª Ed, 2004.

WHITE, J, ET AL., **Foaming Cement as a Deterrent to Compaction Damage in Deepwater Production**, paper SPE 59136 presented at the IADC / SPE Drilling Conference, New Orleans, Louisiana, USA, February 23-25, 2000.

YANGMING, Z.; HUANXIN, w.; ZULIN, C.; QI, C. **Compositional modification of crude oil during oil recovery**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 38, p.1-11, 2003.

Z. LI, F. LI e J. S. L. LI; **“Properties of Concrete Incorporating Rubber Tyre Particles”**; *Magazine of Concrete Research*, 1998, 50 (4), 297-304.

APÊNDICE

APENDICE A: GLOSSÁRIO

Glossário

A

Agência Nacional do Petróleo (ANP) – Órgão regulador do setor de petróleo e gás natural no Brasil.

Alita – Denominação dada ao Silicato tricálcico formado na fabricação do cimento.

Ativação alcalina – É uma reação de hidratação de alumino-silicatos com produtos contendo íons alcalinos ou alcalino-terrosos.

B

Bainha de cimento – Região cimentada entre o revestimento do poço e a parede da formação

Bombeabilidade – São os pares de pontos relacionando unidades de Bearden e percentuais do tempo de espessamento.

BHCT – Temperatura de circulação do fundo do poço (Bottom Hole Circulating Temperature).

BHST – Temperatura estática de fundo de poço (Bottom Hole Static Temperature).

Blowout Preventer (BOP) – Preventor de Erupções é um conjunto de gavetas e válvulas que é instalado na cabeça do poço para, no caso de influxo de fluido da formação, ser acionado para controle do poço.

C

Canhoneamento – Operação de perfuração do revestimento utilizando-se cargas explosivas, para comunicar o interior do poço com a formação produtora.

CBL (Cement Bord Log) – é um perfil ou registro baseado na emissão de ondas sonoras usado para avaliar a qualidade ou estado de cimentação de um poço.

Cimentação de Revestimento – Prática de preencher o anular entre o revestimento e as paredes do poço com cimento.

Cimentação, Operação de - Operação na qual uma pasta de cimento é forçada a descer através de um revestimento até sair na outra extremidade deste, preenchendo o espaço entre o revestimento e as paredes do poço a altura pré-determinada acima do fundo do poço. Esta operação tem dentre outras finalidades fixar o revestimento a excluir água e outros fluidos indesejáveis do espaço anular.

Cimento – Ligante de origem mineral, constituído por silicatos e aluminatos de cálcio que se apresenta sob a forma de pó. Devido à sua natureza hidráulica, quando amassado com água forma uma pasta que apresenta pega, endurece e conserva a sua resistência mecânica e estabilidade ao longo do tempo, mesmo debaixo de água.

Clínquer – Produto intermediário formado durante a manufatura do cimento. Na produção do clínquer, o carbonato de cálcio é aquecido, formando cal e dióxido de carbono. O dióxido de carbono é normalmente liberado para a atmosfera como refugo industrial e constitui uma importante fonte global de emissões de CO₂.

Clinquerização – Denominação dada ao processo de formação do clínquer na fabricação de cimento.

Completação – Trata da preparação do poço para produção, envolvendo técnicas de isolamento das zonas produtoras e testes de vazão e pressão do poço. Dependendo do potencial produtor do reservatório, vinculado às propriedades petrofísicas da rocha e das propriedades dos fluidos do reservatório, há necessidade da utilização de técnicas de estimulação química (acidificação), mecânica (fraturamento hidráulico) ou químico-mecânica, para se aumentar a produtividade do poço.

Correção, Operação de – Operações constituídas de canhoneio do revestimento e compressão do cimento em intervalos com cimentação deficiente.

Cura – Ganho de resistência mecânica da pasta de cimento.

E

Espaço anular – Espaço que cerca a tubulação no poço. A parede exterior do espaço anular pode ser a formação ou revestimento.

Estação de bombeamento – Conjunto de equipamentos destinados a transmitir energia mecânica ao fluido (petróleo ou derivados) para permitir seu deslocamento ao longo dos dutos.

Exploração – conjunto de operações ou atividades destinadas a avaliar áreas, objetivando a descoberta e a identificação de jazidas de petróleo ou gás natural.

Exsudação – Processo de separação da água e das partículas de cimento levando à formação de uma camada de água sobrenadante na superfície da água fresca.

F

Fator Água-Cimento (FAC) – É a relação entre a quantidade de água doce e/ou do mar e cimento, expressa em termos decimais ou percentuais.

Fingering – Variação da permeabilidade na direção vertical de uma zona de produção que provoca um gradiente diferencial de água para dentro da tubulação de revestimento comprometendo a produção e aumentando RAO e RGO

I

Injeção, Operação de – É uma operação que consiste em injeção de água ou gás no reservatório com o propósito de manter a pressão deste, maximizando a recuperação de óleo e conservando os recursos disponíveis.

K

Kick – Situação controlável que o poço apresenta quando a pressão proveniente dos líquidos de formação é superior à pressão da coluna de lama.

L

Lama de perfuração – Mistura de diversos componentes utilizada durante a perfuração de um poço de petróleo, com o objetivo de manter a pressão superior à das formações atravessadas e evitar que as paredes do poço desmoronem.

Liner – É uma coluna curta de revestimento que é descida e cimentada no poço visando cobrir a parte inferior deste.

O

Offshore – localizado ou operado no mar.

Onshore – localizado ou operado em terra.

P

Pasta de Cimento – ou simplesmente pasta. É a mistura de cimento, água doce e/ou do mar e aditivos, com a finalidade de obter propriedades físicas e/ou químicas, destinada à operação de cimentação em poços petrolíferos;

Pega – Perda de plasticidade da pasta de cimento.

Perfuração – Contempla as atividades relacionadas ao projeto e perfuração, propriamente dita, do poço que faz a comunicação do reservatório com a superfície. O projeto do poço determina as várias fases de perfuração, envolvendo a seleção da técnica apropriada (para a perfuração, cimentação e revestimento do poço), do tipo de sonda, da unidade de perfuração, dos vários equipamentos (brocas, colunas de perfuração e revestimento, ferramentas de monitoração e controle de trajetória do poço, ferramentas de perfilagem, etc.) e dos fluidos de perfuração. No projeto e

execução do poço são considerados os fatores econômicos e, principalmente, os aspectos de segurança inerentes à operação.

Petróleo – todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, como por exemplo o óleo cru e condensado.

Poço – (1) orifício perfurado no solo, através do qual se obtém ou se intenciona obter petróleo ou gás natural; (2) orifício perfurado no solo para a introdução de uma camada subterrânea de água ou gás sob pressão.

Poço Produtor – poço que produz petróleo ou gás natural.

Polímero – Designação genérica para alguns produtos da segunda geração petroquímica, tais como plásticos, borrachas e fibras sintéticas.

Pozolanas – Materiais silicosos ou sílico-aluminosos que, quando finamente divididos e em presença de umidade, reagem quimicamente com Ca(OH)_2 formando compostos insolúveis que agem como aglomerantes hidráulicos.

R

Recuperação secundária – Conjuntos de técnicas que visam o incremento da produção de petróleo e/ou gás natural de um conjunto de poços em detrimento de um conjunto de poços que serão sacrificados.

Revestimento – Tubo constituído de aço especial, materiais compósitos ou outros materiais, utilizado para revestir e proteger as paredes do poço.

S

Solo-cimento – formação que é semelhante ou praticamente análoga à de muitos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos;

Sonda – Equipamento utilizado para realizar perfurações.

Squeeze - CIMENTAÇÃO SOB PRESSÃO - Bombeio sob pressão de cimento pastoso em uma formação

T

Tubulação – Equipamento utilizado para conduzir fluidos.

W

Workover – Operação de manutenção dos poços