



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

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

TESE DE DOUTORADO

**Formulação de pastas cimentícias com adição de
suspensões de quitosana para cimentação de poços de
petróleo**

Andreza Kelly Costa Nóbrega

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Co-Orientador: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Tese n.º 77 /PPGCEM

Outubro de 2009
Natal - RN

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**FORMULAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM ADIÇÃO DE
SUSPENSÕES DE QUITOSANA PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE
PETRÓLEO**

ANDREZA KELLY COSTA NÓBREGA

**FORMULAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM ADIÇÃO DE SUSPENSÕES DE
QUITOSANA PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: polímeros e compósitos

Orientadores : Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli
Prof^ª. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Natal – RN
OUTUBRO, 2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado paciência e determinação nos momentos mais difíceis, sempre me guiando e abrindo caminhos para realização desse trabalho.

À família pelo apoio e colaboração na realização dos meus objetivos. Principalmente aos meus pais que de uma forma ou de outra me deram educação e sempre me ajudaram a superar as fases difíceis da vida.

Agradeço a Adriano dos Santos, por estar sempre ao meu lado me apoiando e ajudando no meu crescimento profissional e pessoal. Obrigada pela força e por dividir comigo as angústias e as alegrias do dia a dia.

Aos amigos do LabCim e do LabTam: Érica Gurgel, Ana Cecília, Petrucia, Rose, Júlio pela orientação e paciência nas dúvidas, Brunão pela ajuda nos testes, Daniel pela grande ajuda nos testes do UCA, Flank, Jair, Daniele, Elisângela, Auristela, Alexandre, Tiago, Danilo, Rodrigo, Ylde, Rosane, Carina, Diego,.. . Agradeço a todos pela colaboração e paciência nos momentos de dúvidas, pois vocês me ajudaram muito na realização dessa pesquisa. Obrigada a todos de coração.

Ao professor Martinelli por ter me entregue esse trabalho. Obrigada pela orientação, paciência, apoio, confiança e por ter feito parte dessa etapa tão importante em minha carreira.

À professora Dulce e prof. Marcus pelo apoio, orientação, paciência nas dúvidas de química e por terem me ajudado e me aconselhado nos momentos em que mais precisei.

Aos professores do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que me foram muito úteis transmitindo seus conhecimentos e contribuindo para meu crescimento profissional.

A Gabriela e Ismael do PPGCEM pela atenção e pela ajuda quando precisei.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que me abriu caminhos e me deu determinação para realizar essa pesquisa e enfrentar todos os momentos difíceis deste doutorado.

Dedico também a minha família pelo apoio e a Adriano dos Santos pela paciência e compreensão em certos momentos de dúvida.

RESUMO

A cimentação primária é uma das principais operações na perfuração do poço de petróleo. A fixação do revestimento e o isolamento zonal garantirá segurança e diminuição dos custos na fase de produção de óleo. No entanto, é constante a ocorrência de problemas na bainha cimentícia devido a esforços mecânicos e a variação de temperatura, causada pela recuperação de óleos pesados. Visando minimizar as fraturas e desgaste da bainha, novas adições estão sendo desenvolvidas para melhorar as propriedades do cimento Portland e evitar a contaminação ambiental decorrente de vazamento de gás e óleo pelo anular. Polímeros com a capacidade de formar filmes poliméricos são opções de adições, pois a possível formação da teia polimérica na matriz cimentícia melhora as propriedades e a energia de fratura da pasta. O presente trabalho, tem como objetivo adicionar às pastas cimentícias suspensão de quitosana para melhorar as propriedades da pasta cimentícia e aumentar seu desempenho em operações de recuperação de óleo pesado. A quitosana foi diluída em ácido acético (0,25 M e 2 M) e adicionada na formulação das pastas em diferentes concentrações. A análise do MEV confirmou a formação de redes poliméricas na matriz cimentícia e os testes de resistência mecânica comprovaram uma energia de fratura elevada em relação à pasta sem adição do polímero. A formação da teia polimérica também reduziu a permeabilidade da pasta. Com isso, a suspensão de quitosana torna-se uma solução polimérica com potencial para ser aplicado em cimentação de poços de petróleo.

Palavras-chave: Poço de petróleo, energia de fratura, quitosana, cimento Portland

ABSTRACT

Primary cementing is one of the main operations in well drilling responsible for the mechanical stability and zonal isolation during the production of oil. However, the cement sheath is constantly under mechanical stresses and temperature variations caused by the recovery of heavy oil. In order to minimize fracture and wear of the cement sheath, new admixtures are developed to improve the properties of Portland cement slurries and avoid environmental contamination caused by leaking gas and oil. Polymers with the ability to form polymeric films are candidates to improve the properties of hardened cement slurries, especially their fracture energy. The present study aimed at evaluating the effect of the addition of a chitosan suspension on cement slurries in order to improve the properties of the cement and increase its performance on heavy oil recovery. Chitosan was dissolved in acetic acid (0.25 M and 2 M) and added to the formulation of the slurries in different concentrations. SEM analyses confirmed the formation of polymeric films in the cementitious matrix. Strength tests showed higher fracture energy compared to slurries without the addition of chitosan. The formation of the polymeric films also reduced the permeability of the slurry. Therefore, chitosan suspensions can be potentially used as cementing admixtures for heavy oil well applications.

Keywords: Oil well cement, fracture energy, Chitosan, Cement Portland

SUMÁRIO

RESUMO
ABSTRACT
SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 – Cimento Portland	21
2.2 – Tipos de cimento	26
2.3 – Hidratação do cimento	30
2.3.1- Hidratação do cimento Portland em elevada temperatura	35
2.4 – Aditivos para cimentação de poços de petróleo	39
2.5 – Operações com cimento em poços de petróleo	41
2.5.1 – Cimentação de poços	41
2.5.2 - Cimentação primária	45
2.5.3 – Cimentação secundária	46
a) Recimentação	47
b) Compressão de cimento ou squeeze	48
c) Tamponamento	48
d) Reparo de vazamento no revestimento	49
2.5.4 – Fatores que afetam a cimentação	49
2.6 – Adições poliméricas	51
2.6.1 – Quitina	53
2.6.2 – Quitosana	56
2.6.3 – Aplicações	60
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64

3.1 – Materiais utilizados -----	64
3.2 – Diluição da quitosana -----	65
3.3 – Caracterização dos materiais de partida -----	66
3.4– Formulação das pastas -----	67
3.5 – Condições de teste -----	69
3.6 – Preparo das pastas -----	70
3.7 – Homogeneizador -----	71
3.8 – microscopia eletrônica de varredura -----	71
3.9 - Ensaio reológicos (métodos / equipamentos)-----	71
3.10 – Ensaio de determinação de Filtrado -----	73
3.11 – Consistômetro pressurizado -----	75
3.12 – Ensaio para avaliação da estabilidade -----	76
3.13- Câmara de cura pressurizada -----	77
3.14- Resistência à compressão pelo método ultrassônico – UCA -----	77
3.15 – Determinação do volume de água livre -----	78
3.16 – Resistência Mecânica -----	78
3.17 – Difração de raio X -----	79
3.18 – Porosimetria -----	80
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	82
4.1 – Preparação e caracterização da solução de quitosana -----	82
4.2 – Avaliação do cimento Portland especial e da solução de quitosana- -----	84
4.3 – Formulação das pastas -----	88
4.4 – Preparo da pasta -----	89
4.4.1- Interação sinérgica entre aditivos e quitosana -----	90
4.4.1.1 - Aditivos classe I (composição - item 3.5) -----	90

4.4.1.2 – Aditivos classe II (composição - item 3.5):-----	92
4.4.2 – Ordem de mistura entre aditivos e quitosana na preparação da pasta -----	92
4.4.2.1 – Aditivos da classe I e quitosana -----	93
4. 5 – Caracterização das pastas de cimento -----	99
4.5.1 Microestrutura -----	99
4.5.2 – Análise termogravimétrica-----	102
4.5.3 – Energia de fratura -----	103
4.6 – Pastas com aditivos classe I e quitosana variando-se a temperatura -----	104
4.6.1 – Ensaio reológico:-----	105
4.6.2 – Determinação do filtrado -----	105
4.6.3 – Bombeabilidade da pasta -----	107
4.6.4 – Avaliação da estabilidade -----	108
4.6.5 – Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)-----	108
4.6.6– Resistência mecânica -----	112
4.6.7 - Difração de raios X -----	113
4.6.8 – Porosidade -----	115
4.7 – Pastas com aditivos classe II -----	115
4.7.1 – Ensaio reológico -----	115
4.7.2 – Determinação de filtrado -----	117
4.7.3 – Avaliação da estabilidade -----	118
4.7.4 – Resistência a compressão pelo método ultrassônico (UCA) ---	121
4.8 – Poços de petróleo com temperatura elevada -----	123
5 – CONCLUSÕES-----	128
Recomendações e sugestões para trabalhos futuros -----	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Extração da matéria-prima: calcário	22
Figura 2.2 - Moagem e cozimento em forno a 1450 °C	23
Figura 2.3 - Moagem do clínquer e acréscimo de gesso	25
Figura 2.4 – Estocagem e transporte do cimento	26
Figura 2.5 - Estágios do processo de hidratação	31
Figura 2.6: Efeito da temperatura sobre a cinética de hidratação do cimento Portland especial classe G	36
Figura 2.7: Formação de fases do cimento Portland em condições elevadas de temperatura	38
Figura 2.8: Torre de perfuração	42
Figura 2.9: Tipos de trajetórias de perfuração de um poço de petróleo	43
Figura 2.10: Tipos de revestimentos para poços de petróleo	44
Figura 2.11: Processo da cimentação primária	46
Figura 2.12: Processo de cimentação de um poço de petróleo	47
Figura 2.13: Processo de compressão de cimento ou squeeze	48
Figura 2.14: Tampão de cimento; (a) Lima, 2004, (b) Costa, 2004	49
Figura 2.15: Revestimento com falha na cimentação	51
Figura 2.16: Estrutura da molécula de quitina e da celulose	54

Figura 2.17: Reação de produção da quitosana a partir da quitina -----	55
Figura 2.18: Aplicação da quitina e quitosana -----	56
Figura 2.19: Estrutura da molécula de quitosana e da celulose -----	58
Figura 2.20: Mecanismo de protonação e degradação da quitosana -----	59
Figura 3.1: Diluição da quitosana -----	66
Figura 3.2: Fluxograma dos testes experimentais realizados, após formulação das pastas -----	69
Figura 3.3: misturador de palheta da Chandler modelo 80-60 -----	70
Figura 3.4: Consistômetro atmosférico e seus componentes -----	71
Figura 3.5: Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais -----	73
Figura 3.6: Filtrado Prensa Fann, Série 387 -----	74
Figura 3.7: Consistômetro pressurizado Chandler modelo 7716 -----	75
Figura 3.8: Seccionamento da amostra de cimento curada: Topo (I); Intermediários (II) e (III); Fundo (IV). -----	76
Figura 3.9: Câmara de cura pressurizada -----	77
Figura 3.10: Equipamento Ultrasonic Cement Analyser (UCA) -----	78
Figura 3.11: Máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph Modelo AG-I -----	79
Figura 4.1: Degradação da quitosana em meio ácido -----	84
Figura 4.2: Espectro de absorção de infravermelho para a quitosana 2M em diferentes idades. -----	85

Figura 4.3: Análise termogravimétrica do cimento Portland -----	86
Figura 4.4: Análise termogravimétrica da quitosana -----	87
Figura 4.5: (a) Mecanismo de repulsão eletrostática para dispersantes à base de lignossulfonato; (b) Mecanismo de repulsão estérica para dispersantes à base de policarboxilato -----	89
Figura 4.6: Reação direta entre o aditivo dispersante à base de lignossulfonato e a solução de quitosana -----	90
Figura 4.7: Esferas de quitosana em meio à mistura de aditivos -----	91
Figura 4.8: Interação quitosana e aditivo à base de silicone -----	92
Figura 4.9: (a) Reação após a adição do aditivo dispersante à água de mistura contendo quitosana; (b) reação após a adição da quitosana à água de mistura contendo dispersante, -----	93
Figura 4.10: Viscosidade plástica e limite de escoamento de pastas com variação na ordem de mistura -----	95
Figura 4.11: Volume de filtrado na pasta com variação na ordem de mistura -----	96
Figura 4.12: Resistência mecânica das pastas com variação na ordem de mistura ----	97
Figura 4.13: resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA): (a) pasta base; (b) Pasta 2M com quitosana final; (c) Pasta 2M com disper. + quitosana -----	99
Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pasta com quitosana -----	101
Figura 4.15: Formação química da cadeia polimérica -----	101
Figura 4.16: (a) Análise termogravimétrica da pasta de referência e (b) análise termogravimétrica da pasta contendo suspensão de quitosana -----	103

Figura 4.17: Energia de fratura para pastas a 52°C	104
Figura 4.18: Ensaio reológico da pasta com variação térmica (31°C – 51°C)	105
Figura 4.19: Determinação de filtrado para pastas com variação térmica (31°C – 51°C)	106
Figura 4.20: Bombeabilidade das pastas de cimento com variação de temperatura---	107
Figura 4.21: Corpos de prova de estabilidade sem apresentar rebaixamento	108
Figura 4.22: Gráficos de resistência à compressão pelo método ultrassônico. (a) Pasta 1 – 52°C; (b) Pasta 2 – 52°C; (c) Pasta 3 – 52°C; (d) Pasta 3 – 42°C; (e) Pasta 3 – 64°C.	112
Figura 4.23: Energia de fratura com aumento de temperatura (7 dias de cura)	113
Figura 4.24: Resistência mecânica com aumento de temperatura (7 dias de cura) ---	113
Figura 4.25: Difração de raio X (a) pasta de referência, (b) pasta contendo quitosana	114
Figura 4.26: Pasta com alta viscosidade – aditivo classe II e quitosana 2,00 M	116
Figura 4.27: Viscosidade plástica da pasta	116
Figura 4.28: Viscosidade plástica e limite de escoamento de pasta com aditivo a base de álcool e silicone	117
Figura 4.29: Filtrado da pasta de referência e da pasta aditivada com quitosana ----	118
Figura 4.30: Filtrado com formação de reboco	118
Figura 4.31: Camada externa de aditivo que provoca rebaixamento em corpos de prova	120
Figura 4.32: Pastas poliméricas com aditivos classe I e aditivos classe II	121

Figura 4.33: Resistência à compressão pelo método ultrassônico. (a) Pasta 5 – 42°C; (b) Pasta 5 – 64°C; -----	122
Figura 4.34: Corpos de prova expostos a temperatura de 203°C -----	123
Figura 4.35: Resistência mecânica antes e depois da câmara de cura -----	124
Figura 4.36: Difração de raio X (a) pasta base; (b) Pasta 5 + 40% sílica; (c) Pasta 3; (d) Pasta 5; (e) Pasta 3 + 40% sílica -----	126
Figura 4.37: Resistência à compressão pelo método ultrassônico apresentando retrogressão da pasta.-----	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais reações do processo de sinterização do clínquer,	24
Tabela 2.2 – Nomenclatura dos principais tipos de cimento	28
Tabela 2.3 – Classificação do cimento Portland usado em poços de petróleo	29
Tabela 3.1: Composição das pastas com aditivos classe I.....	68
Tabela 3.2: Composição das pastas com aditivos classe II.....	68
Tabela 4.1: Dados das bateladas, mínimo e máximo	86
Tabela 4.2: UCA das pastas com variação na ordem de mistura	97
Tabela 4.3: Resistência mecânica pelo método ultrassônico para pastas com variação térmica	109
Tabela 4.4: Porosidade de pastas com quitosana e cimento Potland	115
Tabela 4.5: Análise química do material excedente	119
Tabela 4.6: Resistência mecânica pelo método ultrassônico para pastas com aditivos classe II	122

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o principal material utilizado na cimentação de poços de petróleo. À medida que cada seção do poço é perfurado, fluidos de perfuração são inseridos no interior deste para manter sua estabilidade hidrostática e evitar desmoronamento da parede do poço até a descida do revestimento. O espaço anular entre o revestimento metálico e as paredes da formação são cimentados com pastas cimentícias especiais para garantir a estabilidade mecânica do poço e isolar o óleo ou gás a partir de zonas instáveis, formações vizinhas e aquíferos. A pasta de cimento é bombeada de forma gradual até preencher toda a seção. Com o tempo ocorrem as reações de hidratação que são responsáveis pela formação de uma série de produtos de reação e pelo endurecimento da pasta. (NELSON, 1990; HEWLETT, 2004)

Embora a resistência à compressão desenvolvida por pastas cimentícias seja suficiente para cimentar poços de petróleo, é comum o relato de problemas provenientes de limitações físico-químicas apresentadas pelo cimento Portland usado na cimentação primária. Esta limitação é particularmente significativa nas operações que envolvem esforços mecânicos, como a recuperação de óleos pesados por injeção de vapor à elevada temperatura e outras operações que exigem mais das propriedades do cimento. Essas operações muitas vezes trazem consequências usuais, como a fratura ou quebra da bainha de cimento devido à fragilidade intrínseca que ele apresenta. Com a perda da estabilidade mecânica e isolamento zonal, os fluidos migram das áreas adjacentes do poço causando instabilidade. Além disso, a fratura extensa da bainha também pode resultar na produção de petróleo e gás através do espaço anular do poço, com os inevitáveis inconvenientes econômicos e riscos ambientais. A realização de operações secundárias para recuperação do poço irá interferir na produção e poderá provocar prejuízos econômicos para a empresa (NELSON, 1990; MEHTA, 1994).

Devido ao aparecimento constante de problemas na bainha cimentícia, novas pesquisas estão sendo desenvolvidas e novos materiais são adicionados à pasta cimentícia para melhorar suas propriedades e evitar maiores danos ao poço e à formação. Na construção civil, produtos poliméricos são adicionados ao cimento Portland para melhorar suas propriedades e sua resistência mecânica original. Baseado nas propriedades poliméricas é possível formular pastas cimentícias aditivadas com polímeros capazes de suportar melhor a variação térmica e a

lixiviação ácida, operações que causam danos à bainha. Existem vários tipos de polímeros que podem ser adicionados à pasta na forma de pó ou solução, em concentrações suficientes para conceder melhor plasticidade e resistência mecânica à bainhas cimentícias que apresentem maior risco de danos, sem alterar as propriedades do cimento, nem reduzir a sua resistência à compressão. (SAKAI, 1995)

Os polímeros naturais podem oferecer diversas vantagens de comportamento e custo em relação aos polímeros sintéticos e são ambientalmente mais aceitáveis que os polímeros produzidos em indústrias. Seu uso têm sido de vital importância para os avanços da ciência e tecnologia, pois apresentam vasta aplicabilidade e apresentam o benefício de serem produtos de fácil obtenção, biocompatíveis e biodegradáveis. O polímero quando adicionado à pasta normalmente migra para as interfaces entre as partículas de cimento, resultando na formação de compósitos cimentícios microestruturais. Porém, a presença de estruturas poliméricas interfere no processo de hidratação, atuam nas propriedades físico-químicas, comportamento reológico, bombeamento e ajuste do tempo das suspensões. Para desenvolver uma pasta que esteja dentro dos padrões das normas da PETROBRAS, aditivos são misturados à pasta de cimento Portland para adequar suas características. Os aditivos mais utilizados são os antiespumantes, dispersantes, aceleradores ou retardadores de pega e controladores de perda de filtrado. No entanto, dentre os polímeros que apresentam características adequadas para serem adicionados à pasta cimentícia encontra-se a quitosana. Material de grande abundância na região nordeste, apresenta facilidade em formar filmes poliméricos e pode, junto ao cimento, desenvolver boas propriedades.

A quitosana é um copolímero natural derivado da quitina e é um componente importante presente nas cascas de crustáceos. Este biopolímero é normalmente comercializado na forma de pó e é resistente a temperaturas de até 300°C, temperatura típica de poços com injeção de vapor. Embora não seja solúvel em água, a presença de grupos amina livres em sua estrutura permite a dissolução em soluções de ácido fraco (DONADE, 1998; BAUMANN, 2001). A quitosana diluída, quando adicionada a pasta de cimento, apresenta a possibilidade de formar filmes poliméricos na matriz cimentícia e possivelmente melhorar a energia de fratura da pasta.

Visando melhorar as propriedades da pasta de cimento e minimizar os constantes problemas presentes na bainha cimentícia relacionados à fragilidade do cimento que muitas vezes causa vazamento de gás e óleo pelo anular. O presente trabalho teve como objetivo específico adicionar a quitosana na pasta cimentícia, verificando a formação da teia polimérica na matriz e estudar sua interação com os componentes da pasta, a fim de desenvolver uma formulação adequada para aplicação em poços de petróleo da região nordeste. As propriedades da pasta foram analisadas através de testes básicos da indústria de petróleo variando-se as condições de temperatura e pressão, para observar seu comportamento às variações térmicas presentes em poços de petróleo em diferentes profundidades.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Cimento Portland

Cimento é originado da palavra latim *caementu*, que designava na velha Roma uma espécie de pedra natural de rochedos. O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as em um pó fino e obtendo uma mistura que tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. Essa descoberta foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland. O cimento chegou no Brasil em 1924, com a implantação de uma Companhia Brasileira de Cimento Portland no Estado de São Paulo, cuja construção é considerada um marco na implantação da indústria brasileira de cimento. A produção nacional foi gradativamente elevada com a implantação de novas fábricas e a participação de produtos importados oscilou durante as décadas seguintes (www.cimento.org, 2009).

O cimento Portland pode ser definido como sendo um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer. O clínquer consiste essencialmente de silicatos de cálcio, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como produto de adição. A presença de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e álcalis na mistura de matérias-primas ajudam na formação de silicatos de cálcio a temperaturas mais baixas. Quando esses compostos não estão presentes em quantidades suficientes nas matérias-primas, são propositalmente incorporados à mistura por adição de materiais secundários como a bauxita e o minério de ferro. Como resultado, o produto final também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio. (METHA, 1994).

Para facilitar a formação dos compostos desejados no clínquer de cimento Portland é necessário que a mistura da matéria-prima esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico. Para isso, ela passa por uma série de operações de britagem, moagem (em moinho de bolas ou de rolo) até partículas menores que 75 μm e mistura. Aproximadamente 5 % de gipsita ou de sulfato de cálcio é usualmente moído juntamente com o clínquer com a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento (METHA, 1994).

O processo de produção do cimento pode ser por via úmida ou por via seca. As fábricas mais modernas preferem o processo por via seca, pois é energeticamente mais eficiente. Os fornos usados consomem energia da ordem de 800 kcal por quilograma de clínquer, comparado com cerca de 1400 kcal para os fornos do processo por via úmida.

O cimento é um dos materiais mais utilizados na construção civil e ambientalmente um dos mais contenciosos materiais do século XXI. Para cada tonelada de cimento produzida, 60 kg a 130 kg de combustível e 110 kWh de eletricidade são gastos. Aproximadamente 1 tonelada de dióxido de carbono é emitida para a atmosfera. (COLEMAN, 1993)

A matéria-prima para produção do cimento, calcário, é extraída das minas (Figura 2.1), britada em diâmetro máximo de 25 mm e misturada à argila ou com outros componentes que contenham os mesmos componentes químicos em proporções de 75 a 80 % de calcário e 20 a 25 % de argila. O calcário e a argila são queimados juntos. Nesse processo, o produto final consiste em uma farinha pré-aquecida e parcialmente calcinada, figura 2.2 (CIMENTO, 2005).

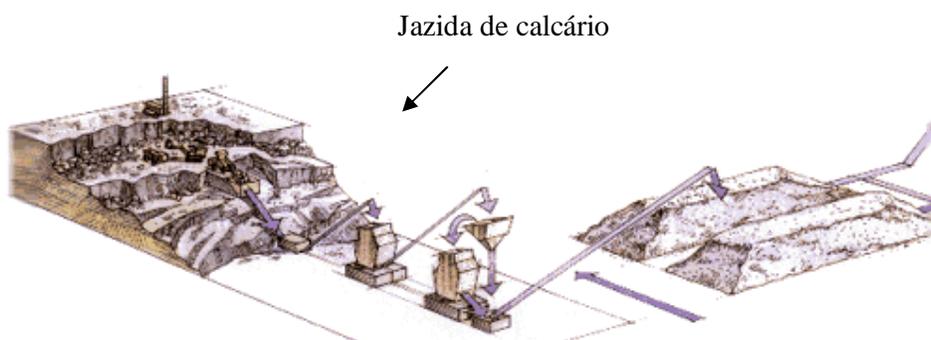


Figura 2.1 - Extração da matéria-prima: calcário

FONTE: www.cimento.org.br

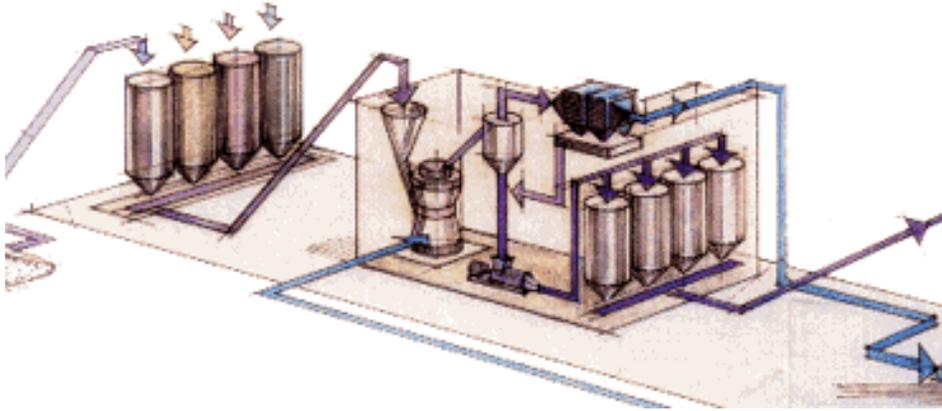


Figura 2.2 - Moagem e cozimento em forno a 1.450 °C

FONTE: cimento, 2005

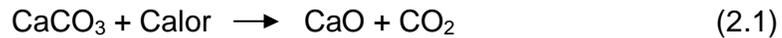
A operação de clinquerização é uma das etapas mais importantes no processo de produção do cimento Portland. Ela é realizada em forno rotativo, que consiste de um cilindro metálico inclinado revestido com tijolos refratários. A farinha pré-aquecida e parcialmente calcinada entra pela extremidade superior do forno, que gira constantemente, e é transportada para a extremidade inferior a uma taxa controlada pela inclinação e pela velocidade de rotação do forno. Na zona de inclinação a temperatura varia de 1.450 °C a 1.550 °C e as reações químicas envolvendo a formação dos compostos do cimento Portland são completadas.

A tabela 2.1 apresenta as principais reações que ocorrem a cada intervalo de temperatura no interior do forno durante o processo de clinquerização, destacando-se os compostos formados durante o processo de sinterização.

Tabela 2.1 - Principais reações do processo de sinterização do clínquer,
 FONTE: centurione,1993]

Temperatura (°C)	Reação
100-200	Liberação de água livre
500-700	Desidroxilação dos argilominerais; transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700-900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO ₂ ; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos [C ₁₂ A ₇ e C ₂ (AF)] e início de formação da belita ($2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$); conversão de quartzo- β em cristobalita. Conversão de ferroaluminatos e aluminatos em C ₄ AF e C ₃ A; formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
900-1200	
1200-1300	Cristalização das primeiras alitas (em torno de 1200°C), a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$); a partir de aproximadamente 1280°C inicia-se a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com conseqüente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Quando o calcário é aquecido a faixa de temperaturas 700°C a 800°C, ele se decompõe em dióxido de carbono CO₂ e óxido de cálcio CaO (cal queimada) pela equação:



Essa mistura calcinada ao sair do forno rotativo recebe a denominação de clínquer (cimento, 2005).

Finalmente, o clínquer é reduzido a pó em moinho de cimento juntamente com 3% a 4% de gesso (figura 2.3), seguido da dosagem de outras adições como a cinza pozzolânica e o filler calcário que determinarão os diferentes tipos de cimento. O gesso tem a função de retardar o endurecimento do cimento, pois este processo seria muito rápido se a água fosse adicionada ao cimento puro (CIMENTO, 2005).

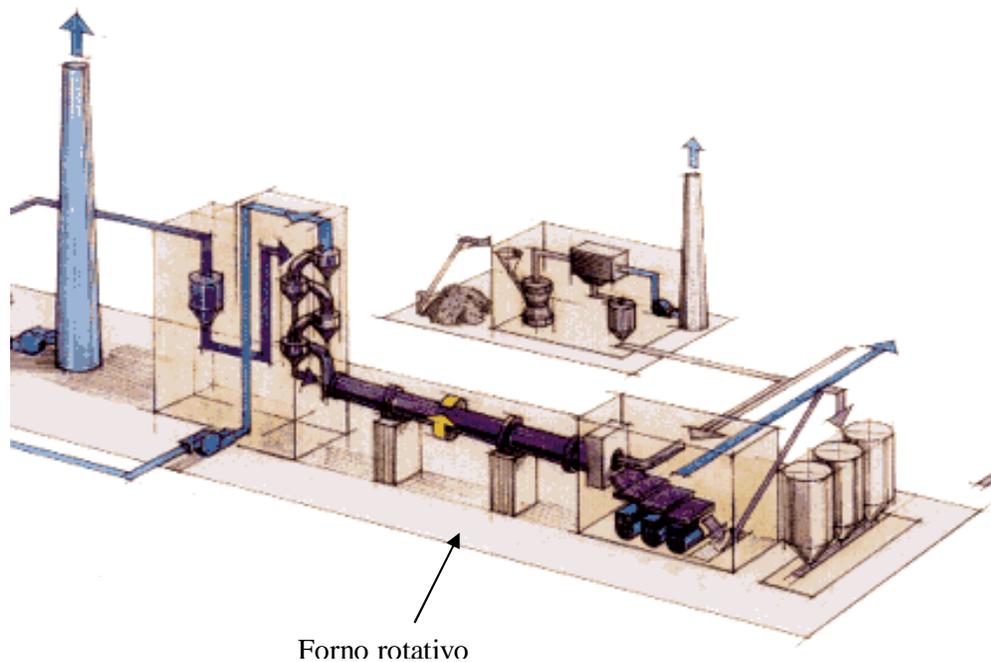


Figura 2.3 - Moagem do clínquer e acréscimo de gesso

FONTE: cimento, 2005.

Depois de moído, o cimento é transportado para silos (figura 2.4), onde serão estocados separadamente de acordo com o tipo de cimento produzido. No final do processo, o cimento é ensacado por máquinas automáticas, em sacos de 25 kg ou 50 kg. Depois são transportados direto para o local de aplicação ou para pontos de revenda (cimento, 2005).

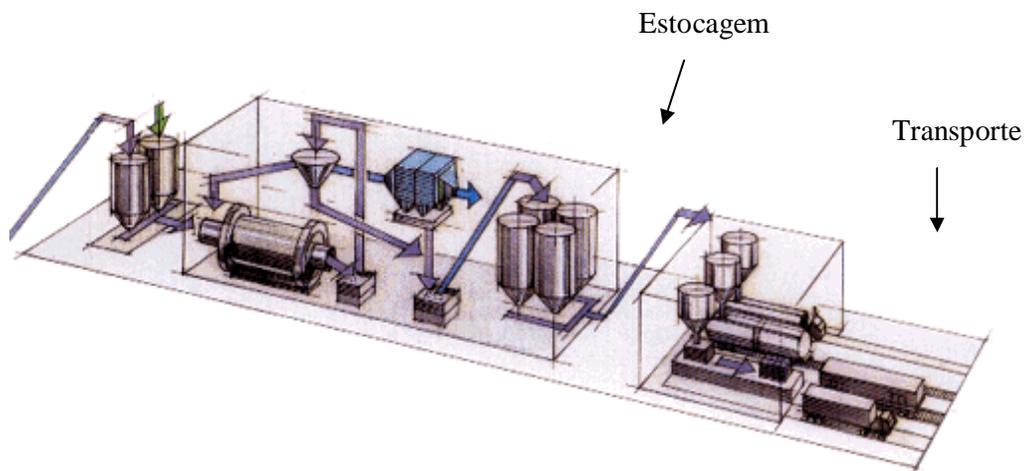


Figura 2.4 – Estocagem e transporte do cimento
FONTE: cimento, 2005.

O cimento usado para cimentação de poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela NBR 9831 e em seu processo de fabricação são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade), necessárias para as condições de pressão e temperatura elevadas presentes a grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos. (ABCP, 2009)

2.2 – Tipos de cimento

Os tipos de cimento são classificados de acordo com as adições realizadas no processo de moagem e classe de resistência. As siglas correspondem ao prefixo

CP acrescido dos algarismos romanos I a V, conforme o tipo de cimento, e suas classes são indicadas de acordo com os valores mínimos de resistência à compressão, garantidos pelo fabricante, após 28 dias de cura. Os principais tipos de cimento Portland estão representados na seqüência de (A) a (E). (METHA, 2004).

- (A) Tipo I: Cimento mais comum, utilizado quando não são requeridas propriedades especiais especificadas para qualquer um dos outros tipos;
- (B) Tipo II: Para uso geral, especialmente quando se deseja moderada resistência ao sulfato ou moderado calor de hidratação;
- (C) Tipo III: Para uso quando se deseja alta resistência inicial. A norma limita o teor de C_3A no cimento a um máximo de 15 %. A alta resistência inicial do cimento deve-se a uma área específica Blaine maior, de aproximadamente 500 m^2/kg em vez de 300 m^2/kg a 400 m^2/kg do cimento Portland tipo I;
- (D) Tipo IV: Para uso quando se deseja baixo calor de hidratação. A norma estabelece limites máximos de 35 % a 7 % de C_3S e C_3A , respectivamente, e estabelece um mínimo de 40 % de C_2S no cimento;
- (E) Tipo V: Usado quando se deseja alta resistência ao sulfato. A norma, ASTM C 150, estabelece um limite máximo de 5 % de C_3A que se aplica quando o ensaio de expansão ao sulfato não é solicitado.

Os cimentos mais produzidos são os Portland tipos I e II. Na construção civil é mais utilizado o tipo II. Os demais são cimentos especiais, para estruturas especiais e cimentação de poços de petróleo. A relação água/cimento, temperatura de cura e interação aditivo-cimento são fatores de grande influência nesses materiais (METHA, 1994).

A tabela 2.2 mostra os principais tipos de cimento Portland produzidos no Brasil.

Tabela 2.2 – Nomenclatura dos principais tipos de cimento
 FONTE: ABCP, 2004

NOME	SIGLA
Cimento Portland Comum	CP I
Cimento Portland Comum com Adição	CPI – S
Cimento Portland Composto com Filler	CP II – F
Cimento Portland Composto com Escória	CP II – E
Cimento Portland Composto com Pozolana	CP II – Z
Cimento Portland de Alto Forno	CP III
Cimento Portland Pozolânico	CP IV
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CP V - ARI
Cimento Portland para poços petrolíferos	CPP – classe A - H

Os cimentos Portland especiais usados na cimentação de poços de petróleo recebem a classificação API em função da sua composição química, da temperatura e pressão do poço. A tabela 2.3 apresenta a classificação do cimento para cada condição de poço.

Tabela 2.3 – Classificação do cimento Portland usado em poços de petróleo
 FONTE: ABCP, 2004

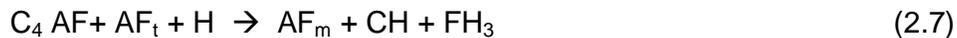
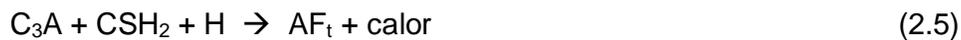
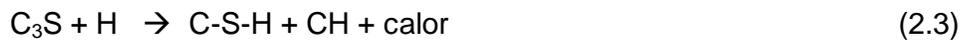
Classe A	Cimento comum para uso em poços de até 6000 pés com temperaturas inferiores a 170 F
Classe B	Usado até 6.000 pés e temperaturas abaixo de 160 F. Possui baixa resistência aos sulfatos.
Classe C	Para poço até 6.000 pés quando uma alta resistência antecipada é requerida. Resiste aos sulfatos.
Classe D	Para uso entre 6.000 e 10.000 pés e temperaturas até 230 F. Elevada resistência a pressões e sulfatos.
Classe E	Previsto para uso entre 6.000 e 14.000 pés em temperaturas de até 230 F. Próprio para altas pressões e temperaturas.
Classe F	Adequados para poços de 10.000 a 16.000 pés com temperaturas e pressões extremamente elevadas.
Classe G e H	Cimentos básicos para poços de até 8.000 pés em estado natural e se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma larga faixa de profundidades e pressões. Possui resistência moderada e alta resistência aos sulfatos.

2.3 – Hidratação do cimento

A hidratação do cimento é geralmente apresentada de forma simplificada (e unificada) pela equação:



Onde, *C-S-H* representa silicato de cálcio hidratado e *CH*, o hidróxido de cálcio ou Portlandita. Entretanto, a reação de hidratação é, na realidade, a composição de diversas reações de hidratação, podendo ser apresentadas, na forma das equações (2.3) a (2.7):



AF_t : símbolo usado para a etringita; AF_m : símbolo usado para o monossulfato.

Desta forma, a reação de hidratação do cimento Portland abrange um conjunto de reações interdependentes de suas diferentes fases, com cinéticas diferentes, ao curso das quais os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos dando origem a uma estrutura que incorpora as moléculas de água. Os produtos formados, em sua maioria, são os C-S-H. O desenvolvimento da reação de hidratação corresponde ao aumento progressivo do número de hidratos, proporcionando o aumento da rigidez e da resistência mecânica do material. Devido à exotermia da reação de hidratação, o calor total gerado fornece uma boa resposta macroscópica da evolução das reações químicas que envolvem a hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. (MAEKAWA, 1999)

O processo exotérmico de hidratação, em relação ao tempo, pode ser subdividido em cinco estágios, como é mostrado na Figura 2.5.

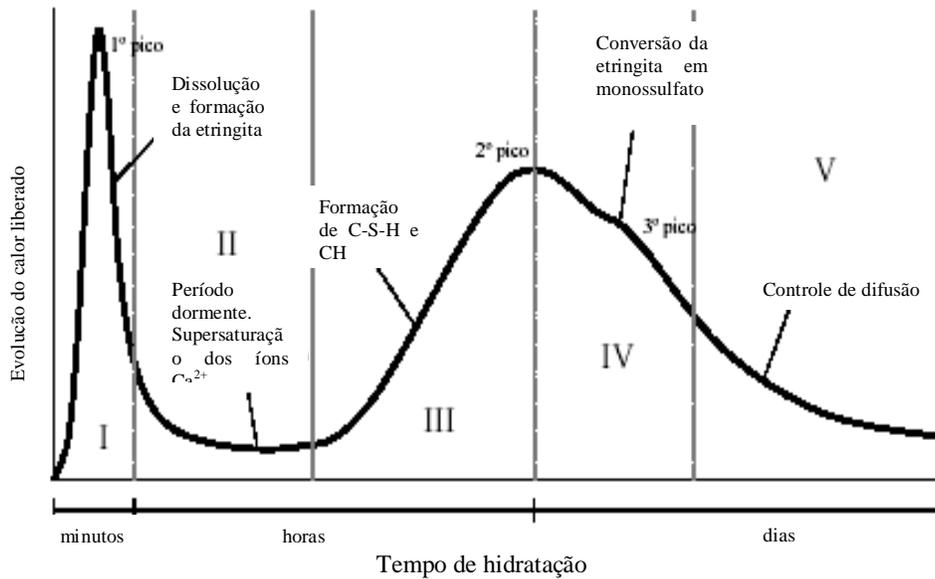


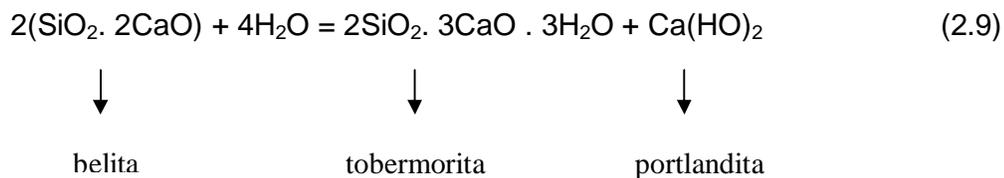
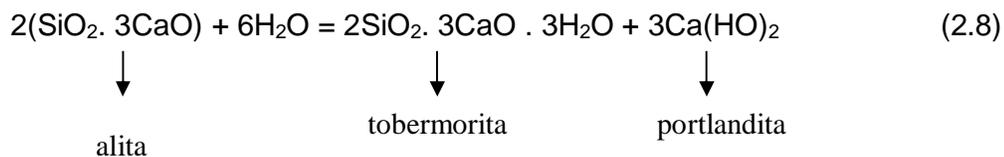
Figura 2.5 - Estágios do processo de hidratação

No estágio I, o cimento começa a ser dissolvido na água formando uma suspensão de íons dentre os quais o Al^{3+} reage instantaneamente com o gesso e a água do sistema, liberando uma grande quantidade de calor. O estágio II é chamado período dormente ou de indução, o cimento ainda permanece plástico. No final do período dormente, isto é, aproximadamente no início de pega, a etringita das partículas adjacentes começa a interferir e começam a formar-se partículas de CSH. Enquanto houver gesso na forma de íons na solução, a etringita continuará sendo formada, porém, de forma mais lenta. A conclusão da dissolução dos minerais do cimento aumenta a concentração de íons na solução. Nesse estágio ocorre uma baixa liberação de calor e posteriormente uma instabilidade da camada de etringita causando sua desintegração e dando fim ao período dormente. O estágio III é marcado pela concentração crítica de íons e a conseqüente retomada das reações, onde os íons Ca^{2+} estão envolvidos na formação e precipitação do C-S-H e do CH. Nessa fase ocorre uma forte liberação de calor que dá origem ao segundo pico

exotérmico. A pega chega ao final e o endurecimento se inicia. O estágio IV se inicia após o segundo pico exotérmico, ocorrendo a conversão da etringita em monossulfato. O último estágio (estágio V) é também chamado estágio de difusão.

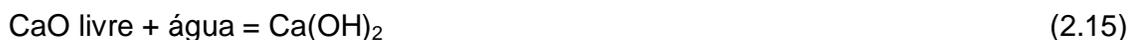
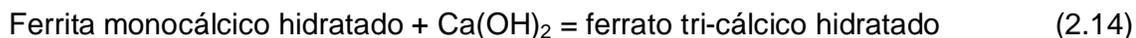
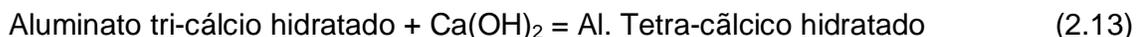
Fatores como temperatura, presença de álcalis, pressão, umidade relativa do ar, superfície específica e relação água/cimento podem fazer com que uma determinada fase interaja de forma distinta com a água, resultando em produtos de hidratação com variações em sua resistência mecânica, cristalinidade, permeabilidade, dentre outros. (MEHTA, 1994; TAYLOR,1998). O fenômeno da hidratação depende da evolução da camada de hidratos precipitados ao redor dos grãos de clínquer que, com o aumento de sua espessura, impede cada vez mais que a água penetre através de seus nanoporos para combinar-se com o cimento anidro, formando novos hidratos. Os maiores grãos do cimento provavelmente não alcançam o estado completo de transformação, mesmo em longo prazo. Portanto, pode-se afirmar que a taxa de reação por unidade de massa é maior para partículas mais finas de cimento. A superfície específica dos pós, medida em m²/kg, é mais influente para o cimento Portland com alterações na composição mineral do que para o de alta resistência inicial.

Além dos fatores como o tamanho de partícula e a temperatura de hidratação, a reatividade dos compostos do cimento Portland com a água é influenciada por suas estruturas cristalinas. As imperfeições estruturais explicam a instabilidade dos compostos do cimento em meio aquoso (METHA, 1994). Observa-se nas reações dos silicatos de cálcio e dos aluminatos com a água, equações 2.8 e 2.9 e equações 2.10 a 2.16, respectivamente, os aspectos essenciais que conduzem as diferenças na reatividade.



O silicato tricálcico C_3S (alita) e beta-silicato dicálcico βC_2S (belita) são os silicatos hidráulicos comumente encontrados nos clínqueres de cimento Portland e ambos contêm pequenas quantidades de íons de magnésio, alumínio, ferro, potássio, sódio e enxofre. A hidratação destes silicatos produzem silicatos de cálcio hidratados com estruturas similares, variando largamente quanto à relação cálcio/sílica e ao teor de água. A diferença de composição entre os silicatos de cálcio hidratados têm pequeno efeito sobre as suas características físicas e variam com a relação água/cimento, temperatura e idade de hidratação. As três formas cristalinas da alita: triclínica, monoclínica e trigonal, são uma leve distorção da pseudo-estrutura ideal do C_3S constituída de tetraedros de SiO_4 , íons de cálcio e íons oxigênio. A irregularidade do empacotamento iônico deixa grandes vazios estruturais responsáveis pela alta energia e reatividade da estrutura. Os vazios intersticiais formados pela estrutura irregular da belita são muito menores e isto a torna menos reativa do que a alita (MEHTA, 1994).

A estrutura e as propriedades dos silicatos de cálcio hidratados formados nas pastas de cimento Portland, são pobremente cristalinos e originam o gel de tobermorita ou C-S-H, uma notação que não implica em uma composição fixa. Do ponto de vista da instabilidade estrutural e o calor de hidratação, nota-se que o C_3S hidrata a uma velocidade maior do que o C_2S . Essa evolução relativamente rápida de hidratação do C_3S é um importante fator nos cimentos Portland de alta resistência inicial, pois contribui para o tempo final de pega e a resistência inicial da pasta de cimento (NELSON, 1990).



O aluminato tricálcico (C_3A) é o principal aluminato do clínquer de cimento Portland. Apresentam em sua estrutura cristalina impurezas como o magnésio, sódio, potássio e sílica. As estruturas cristalinas são bastante complexas, mas são caracterizadas por grande vazios estruturais responsáveis pela reatividade elevada. A hidratação do C_4AF e da ferrita são semelhantes a do C_3A , mas de forma mais lenta (NELSON, 1990). No entanto, a presença da gipsita na composição do cimento controla a hidratação do C_3A e amplia a utilização do cimento Portland para a maioria dos propósitos de construção. Várias teorias têm sido apresentadas para explicar esse mecanismo de retardo, mas pode-se dizer que ocorre uma diminuição na solubilidade de C_3A após a rápida reação da gipsita com os álcalis, na presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato. A etringita é o primeiro hidrato a cristalizar-se, devido à elevada relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação. Para cimentos Portland que contenham gipsita, a precipitação da etringita contribui para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial (NELSON, 1990).

O óxido de magnésio (MgO) presente no cimento Portland é originário da dolomita que está presente como impureza. A presença de óxido de cálcio livre no cimento Portland ocorre devido ao mau proporcionamento das matérias primas, moagem, temperatura e tempo insuficiente na zona de calcinação do forno. O MgO cristalino é menos reativo com a água do que o CaO cristalino, essa é a razão pela qual a presença de quantidades significativas de CaO cristalino no cimento Portland pode causar deterioração do concreto, enquanto uma quantidade similar de MgO é inofensiva (MEHTA, 1994).

Entretanto, após o sulfato da solução ter sido consumido, quando a concentração de aluminatos se eleva novamente devido à renovação da hidratação do C_3A e do C_4AF , a etringita torna-se instável e é gradativamente convertida em monossulfato.

Os cimentos Portland especiais são modificados e formulados para atender as necessidades de cada aplicação. Na indústria do petróleo, devido a várias aplicações com cimento e condições elevadas de temperatura e pressão, o processo de hidratação do cimento Portland contido na pasta ocorrerá de forma diferenciada, pois o ideal é que a pasta permaneça suficientemente fluida dentro das condições de serviço durante as várias horas necessárias ao seu bombeamento. Para se ter

uma aplicação eficiente, modifica-se a hidratação do cimento Portland usando aditivos específicos para tornar a pasta mais fluida, retardar ou acelerar o processo de hidratação e evitar a desidratação acelerada da pasta. A atuação dos aditivos será detalhada no item 2.4.

2.3.1- Hidratação do cimento Portland em elevada temperatura

A temperatura é o fator que mais afeta a cinética de reação na hidratação do cimento Portland. A taxa de hidratação do cimento, estabilidade e morfologia dos produtos de hidratação são fortemente dependentes deste parâmetro e a temperatura elevada acelera a hidratação do cimento. Este fato pode ser observado na figura 2.6, em que as curvas de calorimetria mostram que o período de hidratação entre o início e final de pega é curto e a taxa de hidratação durante o processo é superior. No entanto, em uma cura prolongada, o grau de hidratação e a resistência muitas vezes são reduzidos. Isto ocorre provavelmente devido a uma densa camada de gel C-S-H ao redor da superfície do C_3S , dificultando sua completa hidratação (NELSON, 1990).

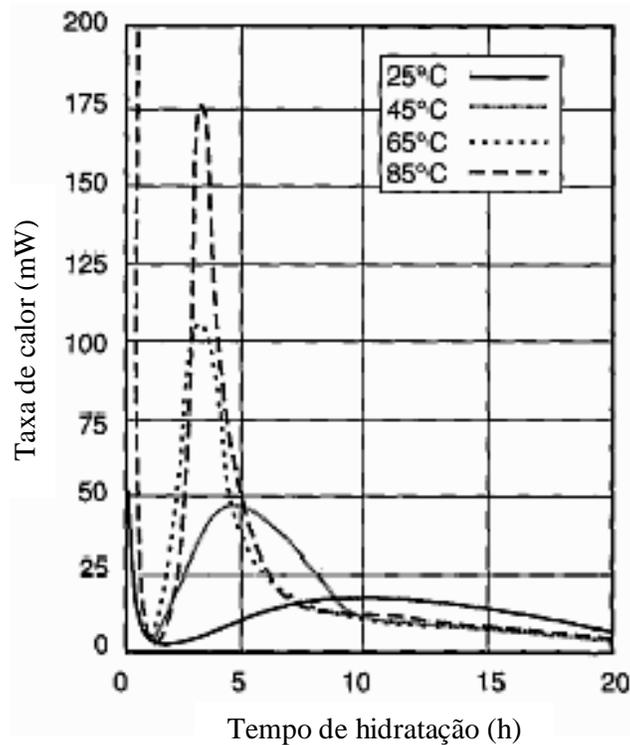
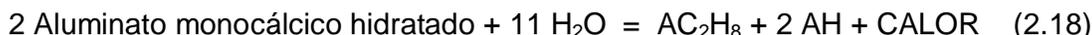
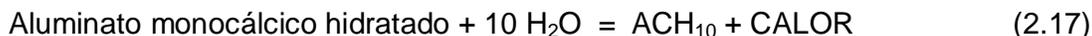


Figura 2.6: Efeito da temperatura sobre a cinética de hidratação do cimento Portland especial

FONTE: adaptada do Nelson, 1990

As classes de cimento para poços de petróleo são aplicáveis em diferentes profundidades de poço e abrangidas pelo API (Instituto Americano de Petróleo) Norma 10A. Para poços em que a temperatura máxima atingida é 40°C, a hidratação do cimento Portland e seus produtos de hidratação são iguais aos observados em temperatura ambiente (27°C). Em temperaturas superiores a 40°C, ocorrem mudanças na microestrutura e morfologia do gel de C-S-H, tornando o material mais fibroso e com elevado grau de polimerização de silicato. O aumento da temperatura acelera e modifica a forma hexagonal dos aluminatos hidratados de hexagonal para a forma cúbica, equação 2.17 a 2.19, e influencia o comportamento do sulfoaluminato de cálcio. Em temperaturas acima de 60°C a etringita deixa de ser estável e se decompõe em monossulfoaluminato de cálcio e gipsita (NELSON, 1990).



Sendo:

ACH_{10} : aluminato monocálcico hidratado (fase hexagonal);

AC_2H_8 : aluminato monocálcico hidratado (fase hexagonal);

AC_3H_6 : aluminato tricálcico hidratado (fase cúbica);

AH: hidróxido de alumínio.

Em poços profundos com alta temperatura e pressão (poços de petróleo e gás, poços geotérmicos e poços com recuperação térmica) é comum encontrar zonas de águas corrosivas e formações muito fracas que devido a modificações significativas no comportamento físico e químico da pasta cimentícia pode resultar em uma possível perda de isolamento zonal entre a bainha e a formação (NELSON, 1990).

É comum em poços onde a temperatura é superior a 110°C ocorrer o fenômeno de retrogressão de resistência. Este fenômeno foi primeiramente relatado na indústria do petróleo por Swayse (1954) e consiste na mudança de fases do C-S-H que muitas vezes se converte em uma fase chamada α -silicato dicálcico hidratado ($\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ou $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$), que possui estrutura cristalina, massa específica alta, elevada permeabilidade e baixa resistência mecânica à compressão. Na realidade, o aumento da temperatura provoca a desidratação do cimento Portland, com a geração de compostos semelhantes aos compostos originais. Para minimizar os efeitos da retrogressão de resistência, é adicionada sílica em até 40% de substituição do cimento com o objetivo de incrementar a atividade pozolânica e modificar a trajetória desse processo natural de conversão, transformando o C-S-H, na temperatura de 120°C, em tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que apresenta baixa permeabilidade e alta resistência à compressão. Elevando-se a temperatura para 250°C, a gyrolita é convertida em truscotita [$\text{Ca}_7(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{Si}_8\text{O}_{19})(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] que apresenta permeabilidade superior e resistência à compressão inferior em relação à

tobermorita. Quando a tobermorita é exposta a soluções salinas na temperatura de 150°C, é formada a fase pectolita ($\text{NaCa}_2\text{HSi}_3\text{O}_9$) que apresenta alta permeabilidade com relação à xonotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) e mesma resistência à compressão. O CH (hidróxido de cálcio ou portlandita) que não foi consumido na reação pozolânica é convertido em CaO e água (BAZÁNT E KAPLAN, 1996). No entanto, as mudanças de fase não ocorrem em um único sentido como foi descrito anteriormente, ou seja, a tobermorita não é necessariamente convertida em xonotlita, gyrolita e truscotita, a ordem de transformação depende das condições de cura e temperatura (NELSON, 1990). A figura 2.7 apresenta outras mudanças de fases que podem ocorrer quando a pasta contendo o cimento Portland é curada em elevada temperatura (acima de 110°C).

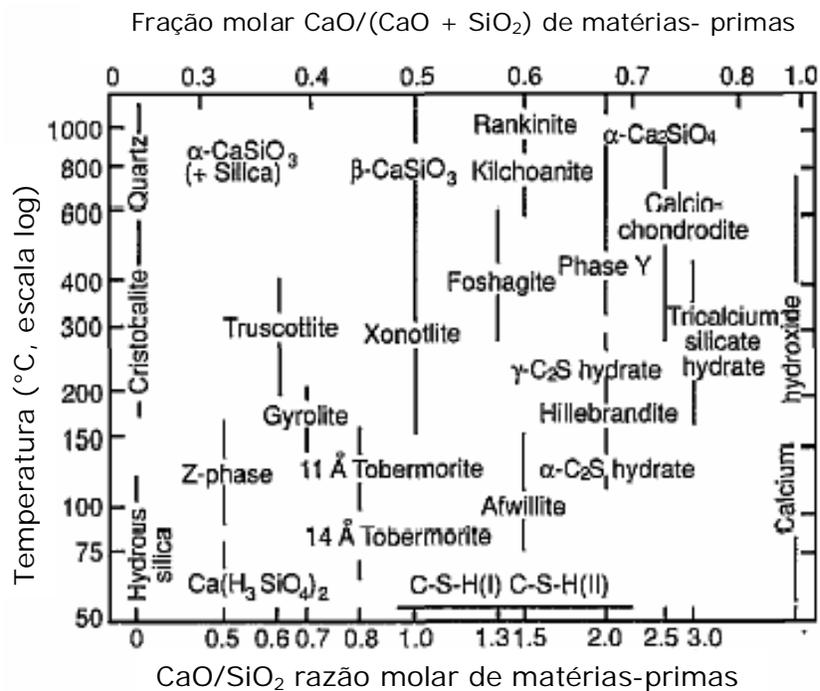


Figura 2.7: Formação de fases do cimento Portland em condições elevadas de temperatura

FONTE: Taylor, 1964

As variações de fases apresentam aumento da rede de poros intersticiais com a elevação da temperatura. No entanto, as pastas sem a adição de sílica devem ser

curadas sempre em baixa temperatura, pois ocorre a expulsão da água excedente da pasta e conseqüente formação dos poros deletérios (BEZERRA, 2006).

A retrogressão de resistência pode ser reduzida com a diminuição da relação CaO/SiO_2 na pasta de cimento. Pastas com relação CaO/SiO_2 inferior a 1 apresentam baixa retrogressão de resistência e baixa permeabilidade. É importante a adição da sílica em pastas para cimentação de poços que apresentam elevada temperatura, devido à formação da fase tobermorita. Logo, é necessário mais SiO_2 do que CaO para a formação dessa fase. Estas descobertas tornaram-se a base para o desenvolvimento de diversos aditivos para aplicação em cimentação de poços de petróleo (NELSON, 1990).

2.4 – Aditivos para cimentação de poços de petróleo

Na cimentação de poços de petróleo, a hidratação da pasta cimentícia é influenciada pela temperatura, pressão, fluidos corrosivos e muitas vezes as formações apresentam-se fracas e porosas. Uma pasta contendo apenas cimento e água não atenderia às várias condições atuantes e provavelmente seria inviável a execução das operações com cimento. Para que se tenha um bom desempenho da pasta cimentícia em operações de cimentação de poços, faz-se necessário que esta seja bombeável, apresente boa reologia para manter as suspensões estáveis, tenha filtrado controlado, mantenha o isolamento das formações, endureça rapidamente de acordo com a profundidade do poço, mantenha a aderência mecânica ao revestimento e à formação, dentre outras características.

Para melhorar o desempenho da pasta na cimentação de poços e modificar seu comportamento é necessário a adição de aditivos específicos na preparação da pasta. Hoje, vários tipos de aditivos sólidos e líquidos estão disponíveis para a utilização na indústria do petróleo e desempenham funções extremamente específicas para cada tipo de poço. São classificados como:

- **Retardadores:** são usados para aumentar o tempo de pega do cimento, disponibilizando tempo para o lançamento da pasta. Este aditivo age na superfície dos grãos de cimento, fazendo com que as partículas interajam mais lentamente

com a água de mistura. Os retardadores mais utilizados são à base de lignossulfonato, ácido hidrocarboxílico, derivados de celulose e compostos sacarídeos;

- **Aceleradores:** ao contrário dos retardadores, os aceleradores reduzem o tempo de pega, aumentando a taxa de hidratação do cimento, fazendo com que os principais componentes do cimento se hidratem e liberem o Ca(OH)_2 mais rapidamente pra formar o C-H-S gel. Os mais utilizados são o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio;

- **Dispersantes:** reduzem a viscosidade da pasta de cimento atuando nas cargas elétricas superficiais das partículas da pasta de cimento, alterando suas propriedades reológicas. Por reduzirem a viscosidade aparente das pastas, possibilitam o bombeio com maior vazão e menor perda de carga. Os dispersantes mais usados são à base de policarboxilatos e sal de polinaftaleno sulfonato de sódio;

- **Antiespumantes:** evitam a formação de bolhas na preparação da pasta e em seu posterior bombeio, alterando a tensão superficial e evitando que os aditivos presentes na água de mistura aprisionem ar em sua superfície. Os mais utilizados são à base de poliglicóis, álcool e silicone;

- **Espumantes:** são usados nas operações de cimentação em locais de temperaturas muito baixas, onde as pastas precisam apresentar massa específica muito baixa. São aditivadas com incorporação de nitrogênio gasoso;

- **Controlador de filtrado:** atuam reduzindo a permeabilidade do reboco de cimento, formado frente às zonas com formação permeável. As pastas de cimento devem apresentar baixa perda de filtrado, de modo a evitar a desidratação prematura. Os mais utilizados são os polímeros derivados da celulose e polímeros sintéticos;

- **Expansores:** promovem a expansão da pasta fresca no interior de poros não preenchidos ou de difícil penetração em função do tipo de formação.

Dentre os aditivos existentes no mercado, estes são os mais utilizados pela indústria do petróleo. A quantidade e a ordem de adição dos aditivos na preparação da água de mistura são importantes, pois pode ocorrer uma sinergia de interação entre eles e as propriedades da pasta sem modificadas. Geralmente na água de mistura são adicionados: água, antiespumante, acelerador/retardador, dispersante e controlador de filtrado. A pasta cimentícia deverá ser aditivada corretamente para atender às características e condições de cada tipo de formação e operação com cimento realizada no poço de petróleo, seja cimentação do poço, operação de squeeze, tamponamento, dentre outras.

2.5 – Operações com cimento em poços de petróleo

2.5.1 – Cimentação de poços

O primeiro poço de petróleo foi perfurado nos Estados Unidos – Pensilvânia – no ano de 1859. Ele foi explorado a uma região de pequena profundidade (21 m), ao contrário das escavações de hoje, que ultrapassam os 6.000 m. Na época, descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam o querosene que era obtido a partir do carvão e óleo de baleia que era utilizado para iluminação. Esses fatos marcaram o início da exploração do petróleo. Até o fim do século passado a atividade de perfuração de poço se multiplicou e novas tecnologias foram desenvolvidas, começando a ser desenvolvido o processo rotativo de perfuração, que possibilitou a perfuração de poços cada vez mais profundos. Hoje, centenas de novos poços são explorados e novos compostos são produzidos. Com isso, o petróleo passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna. (THOMAS, 2001)

A identificação de uma área favorável à acumulação de petróleo é realizada através de métodos geológicos e geofísicos que conseguem indicar o local mais propício para perfuração. Após determinar o local de perfuração, a equipe começa a perfurar o poço principal, através de uma torre principal, chamada sonda (figura 2.8).

Existem três trajetórias diferentes de perfuração de poço: vertical, direcional e horizontal (figura 2.9). O poço é perfurado na vertical quando a zona a ser atingida é de fácil acesso, podendo ser instalada a sonda acima do reservatório explorado. A perfuração direcional é indicada quando é preciso desviar a trajetória de um poço vertical, para atingir objetivos que não se encontram diretamente abaixo da sua localização na superfície ou quando o poço ao ser perfurado na vertical apresenta alguma zona de instabilidade e/ou algum problema de perfuração. A perfuração de poços horizontais só se viabilizou após o surgimento de motores steerable (MWD), brocas apropriadas e o melhor conhecimento da mecânica de perfuração. A perfuração com essa trajetória é indicada quando a formação possui uma permeabilidade baixa, precisa-se aumentar a área exposta ao fluxo de hidrocarbonetos ou apresentar reservatórios fraturados. (ROCHA, 2006) A escolha é feita de acordo com o estudo do local a ser perfurado e dependerá do tipo de formação, tipo de reservatório, dos poços já presentes na região e das condições financeiras da empresa exploradora.

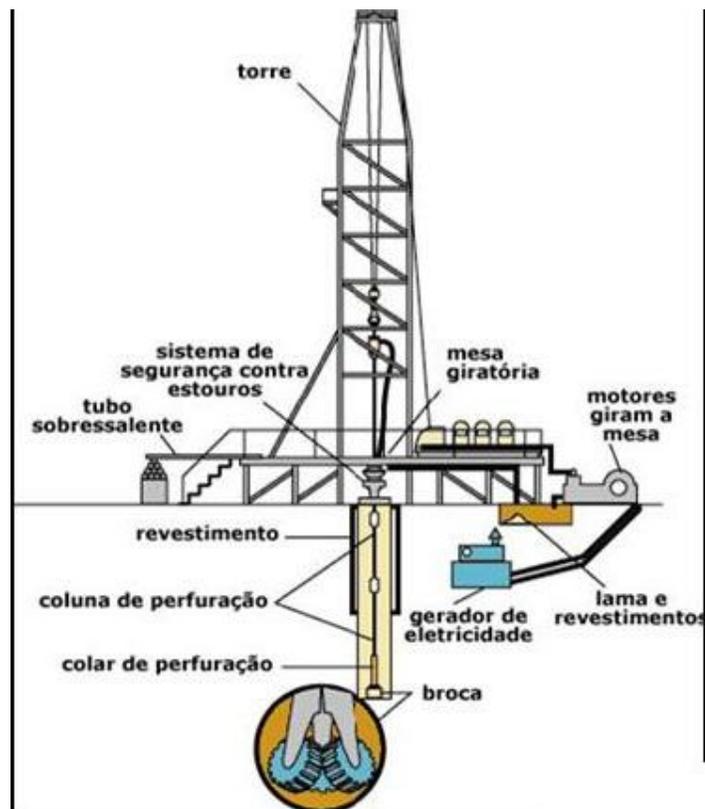


Figura 2.8: Torre de perfuração
FONTE: howstuffworks, 2001

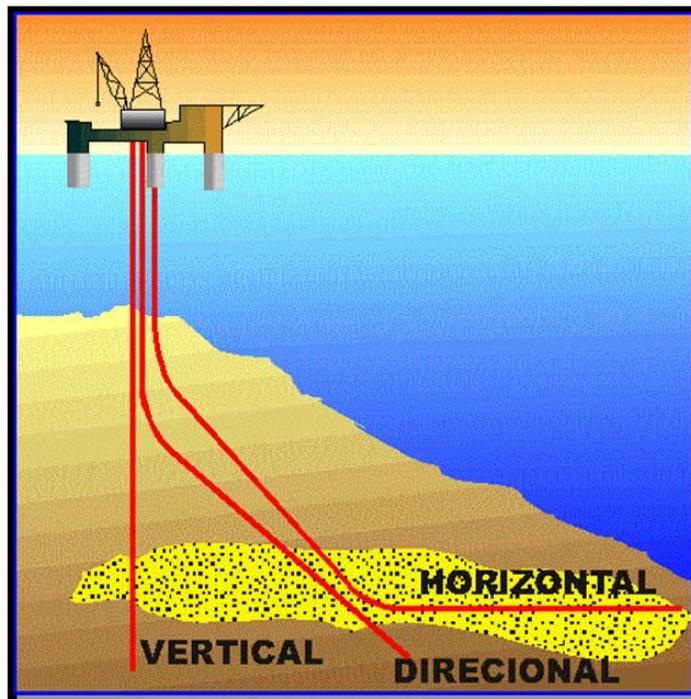


Figura 2.9: Tipos de trajetórias de perfuração de um poço de petróleo

A perfuração de um poço é realizada em diversas fases (independente de sua trajetória), caracterizada pelos diferentes diâmetros das brocas, dos revestimentos, das zonas a serem perfuradas e da profundidade final prevista. A primeira parte perfurada do poço apresenta maior diâmetro e menor profundidade, é revestida com o revestimento condutor, que tem a finalidade de sustentar sedimentos superficiais não consolidados. Pode ser assentado por cravação, por jateamento (no mar) ou por cimentação em poço perfurado. Em seqüência desce o revestimento de superfície, que tem como finalidade proteger os horizontes superficiais de água e prevenir desmoronamento de formações inconsolidadas. Em seguida, após a cimentação do revestimento de superfície e a perfuração de uma nova fase, desce o revestimento intermediário, que tem como finalidade isolar e proteger zonas de alta ou baixa pressão, zonas de perda de circulação, formações desmoronáveis e formações portadoras de fluidos corrosivos. Por último, após a perfuração de uma nova fase, desce o revestimento de produção que tem a finalidade de permitir a produção do

poço. As fases de perfuração e seus revestimentos estão apresentadas na figura 2.10 (THOMAS, 2001).

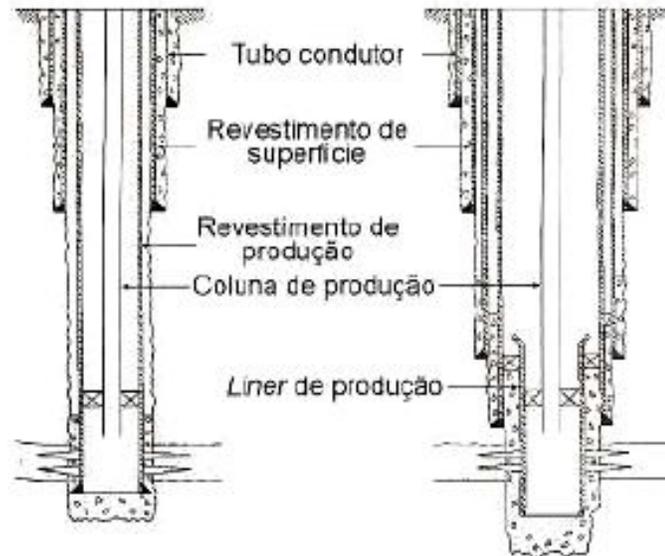


Figura 2.10: Tipos de revestimentos para poços de petróleo

FONTE: Thomas, 2001

A cada etapa de perfuração e descida do revestimento é realizada a operação de cimentação para fixar e isolar o revestimento da formação. No entanto, as especificidades de cada poço e a dinâmica de exploração do petróleo condicionam os processos de cimentação. Assim, a cimentação inicial de um poço não é exatamente semelhante a uma correção posterior, pois as condições de injeção da pasta são diferentes. Em função disto, a indústria do petróleo classifica a cimentação em dois tipos gerais: a cimentação primária e a cimentação secundária. (TARGINO, 2006)

2.5.2 - Cimentação primária

Consiste na cimentação principal de cada coluna de revestimento logo após sua descida do poço. Após a perfuração do poço e a descida da coluna de revestimento, o espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço é preenchido com cimento, de modo a fixar a tubulação e evitar que haja migração de fluidos entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço, por detrás do revestimento. (THOMAS, 2001)

O processo de cimentação é de grande importância para a construção de qualquer poço de petróleo, pois uma cimentação mal elaborada reduz o ciclo de vida do poço e implica em custos adicionais (PELIPENKO et al, 2004; THOMAS, 2001). Este processo está representado na figura 2.11. A sequência operacional de uma cimentação primária típica apresenta as seguintes operações:

- Montagem das linhas de cimentação;
- Circulação do fluido para condicionamento do poço, juntamente com a preparação do colchão de lavagem;
- Bombeio do colchão de lavagem;
- Teste de pressão das linhas de cimentação, testadas até uma pressão superior à máxima pressão prevista durante a operação;
- Lançamento do tampão de fundo;
- Mistura da 1º pasta, mais leve;
- Mistura da 2º pasta, de maior densidade e de maior resistência à compressão que cobre 100 m a 150 m da extremidade inferior da coluna;
- Lançamento do tampão de topo;
- Deslocamento do fluido de perfuração;
- Pressurização do revestimento para teste de vedação do tampão de topo;
- Preenchimento do espaço anular e espera da pega do cimento.

Após a pega do cimento, é descida a coluna com broca para cortar as partes internas dos acessórios e acondicionar o revestimento. Se houver prosseguimento da perfuração, corta-se também o cimento residual entre o colar e a sapata (THOMAS, 2001).

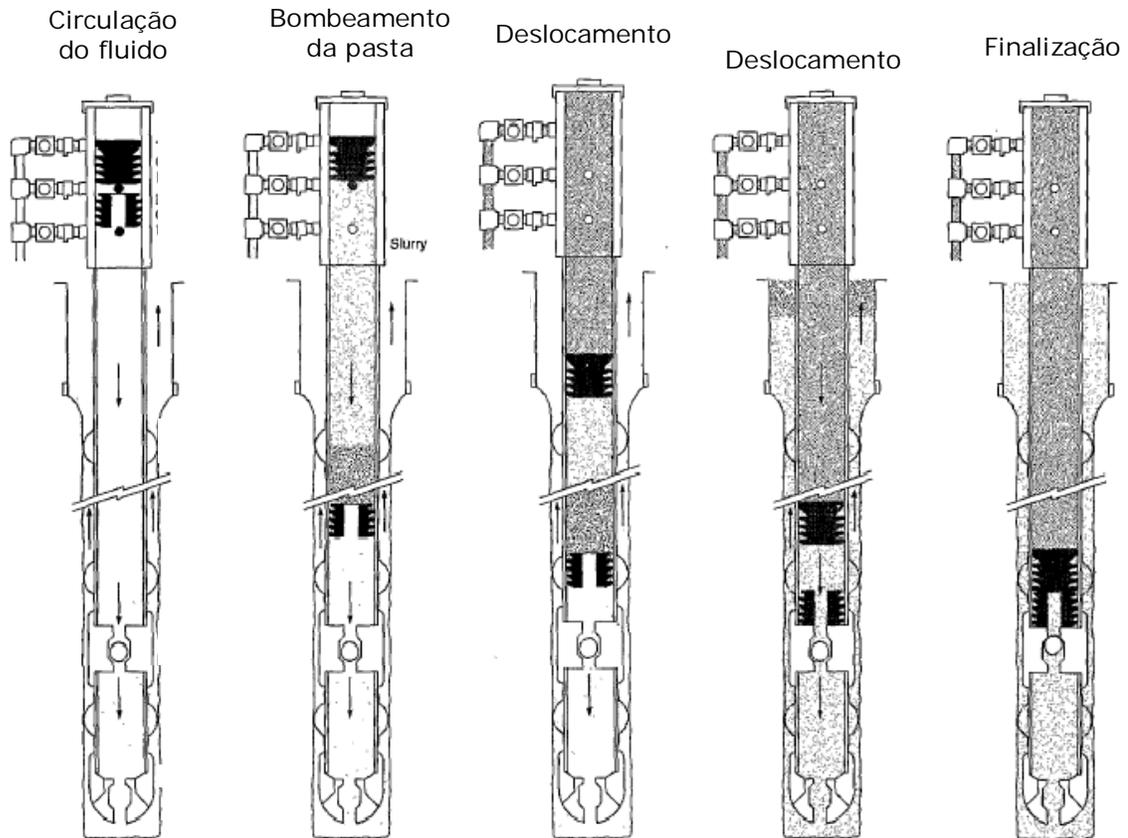


Figura 2.11: Processo da cimentação primária
 FONTE: Nelson, 1990

2.5.3 – Cimentação secundária

A cimentação secundária destina-se a corrigir falhas ocorridas na cimentação primária e/ou a realização de todas as operações de correção que são realizadas no poço após a cimentação primária. É importante a correção das falhas ocorridas na cimentação primária, pois o prosseguimento das operações sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis, pode resultar em danos ao poço, custos adicionais futuros e falhas na produção. Para avaliar a necessidade de uma intervenção e correção de possíveis falhas no poço, é realizada uma perfilagem sônica que permite a construção de perfis ultrasônicos indicando quais são os trechos que estão com deficiência de cimentação.

As operações secundárias são classificadas como: recimentação, compressão de cimento ou squeeze, tamponamento e reparo de vazamento no revestimento.

a) Recimentação

É a técnica a ser utilizada quando os perfis sônicos indicam revestimento livre onde o revestimento hidráulico está sendo exigido. A ausência de cimento em determinados trechos pode ser decorrência de entupimento do anular, por carreamento de detritos durante a cimentação primária ou falta de deslocamento da pasta. O processo consiste no canhoneio do revestimento na parte superior e inferior do local afetado, circulação de colchão lavador, colchão espaçador e pasta de cimento entre os pontos previamente perfurados, de forma similar a uma cimentação primária. Instala-se um 'packer' no interior do revestimento para permitir a pressurização necessária para que a pasta penetre nos pontos canhoneados e preencha os espaços existentes entre o revestimento e a formação (figura 2.12).



Figura 2.12: Processo de cimentação de um poço de petróleo

b) Compressão de cimento ou squeeze

A operação de squeeze é muito freqüente e consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando corrigir falhas na cimentação primária, tamponar canhoneados em zonas produtoras e reparar vazamentos no revestimento. Na superfície, o registro de uma carta de pressão permite o acompanhamento da operação. O processo está apresentado na figura 2.13.

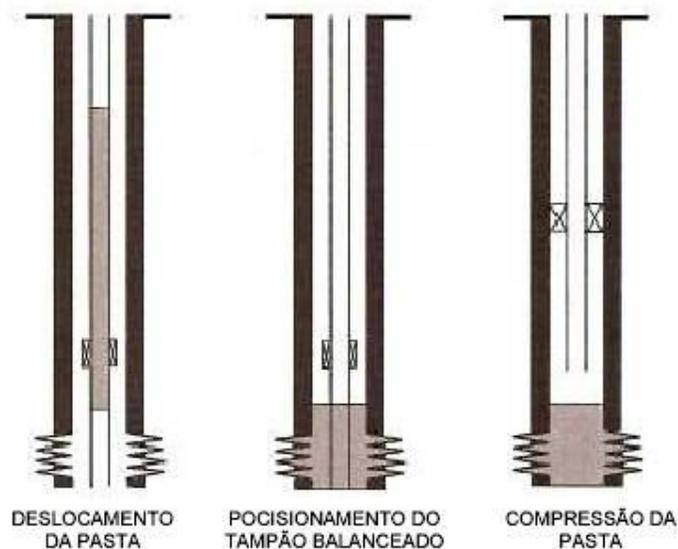


Figura 2.13: Processo de compressão de cimento ou squeeze

FONTE: Thomas, 2001

c) Tamponamento

Este processo consiste em bombear a pasta para cobrir um determinado trecho do poço que esteja com perda de circulação ou para abandono total ou parcial do poço. A operação procede basicamente em isolar com 'packer' o local a ser tamponado e pressurizar pasta de cimento, demonstrado nas figuras 2.14 (a) e 2.14 (b).

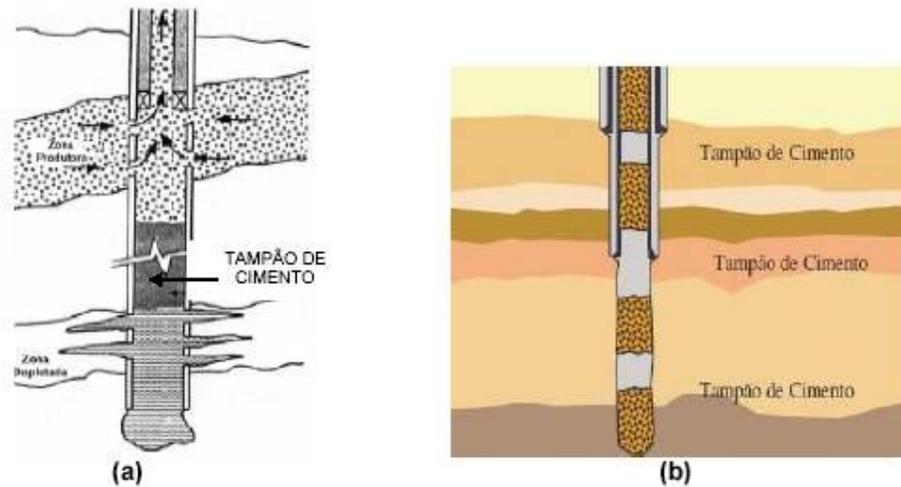


Figura 2.14: Tampão de cimento; (a) Lima (2004), (b) Costa (2004)

d) Reparo de vazamento no revestimento

Vazamentos no revestimento podem ocorrer devido à corrosão, colapso da formação, fissuras, desgaste ou falhas nas conexões dos tubos, sendo necessário identificar a natureza do problema, sua localização e extensão. Em intervalos de revestimento danificado, o procedimento utilizado é semelhante à empregada em tamponamento de canhoneados, descrito anteriormente no item c.

2.5.4 – Fatores que afetam a cimentação

Para se ter uma boa cimentação do poço de petróleo, espera-se que o cimento depois de endurecido proporcione isolamento das formações, aderência mecânica ao revestimento e à formação, proteção do revestimento contra corrosão e cargas dinâmicas decorrentes de operações em seu interior. No entanto, os problemas sempre aparecem e se manifestam através de canais em torno do

revestimento no espaço anular. Embora as pastas tenham um bom desenvolvimento mecânico para poços de petróleo, o cimento apresenta fragilidade intrínseca e baixa energia de fratura. É freqüente a ocorrência de rachaduras e fraturas na bainha cimentícia (figura 2.15), provocando perda de estabilidade mecânica e isolamento zonal. A fratura da bainha pode ocasionar migração de fluidos através de zonas adjacentes e ocorrer a produção de petróleo e gás através do espaço anular, provocando inevitável prejuízo econômico, atraso na produção e problemas ambientais (ROSA, 2006). Como a formação está pressurizada, os fluidos podem fluir, seja para zonas rochosas de menor pressão ou diretamente para a superfície. Neste momento, um trabalho para a correção é difícil e o perigo severo à vida e ao meio ambiente já está instalado.

Para evitar esses problemas de cimentação, deve-se utilizar pastas com densidade correta, evitando desbalanceamento hidrostático e a entrada de fluidos na pasta, manter o fluido de perfuração e reboco com propriedades inadequadas, impedindo o fluxo de gás ascendente no anular, controle da perda de filtrado excessiva pela pasta cimentícia, evitando a entrada de gás na coluna da pasta e evitar a contração volumétrica apreciável devido ao processo de hidratação e fissuração da bainha de cimento sob tensão, impedindo o surgimento de fraturas que permite a migração de fluidos. Estes problemas podem estar relacionados ao deslocamento inadequado da pasta de cimento, pois este fluido tem comportamento não newtoniano e necessita de uma pressão diferencial para fluir. Isso pode ocasionar vazios que proporcionam uma abertura para que ataques externos possam afetar a cimentação.

Outro fator importante que afeta diretamente a cimentação é a recuperação de poços de petróleo através da injeção de vapor. Esse processo consiste em injetar vapor à elevada temperatura para tornar fluido o óleo pesado, aumentando a produção. No entanto, a variação de temperatura no interior do poço provoca dilatação da bainha cimentícia e ocasionalmente surgem fraturas e perda do isolamento.

Novos materiais poliméricos estão sendo adicionados como aditivos à pasta de cimento para proporcionar melhor resistência, aumentar a energia de fratura, menor densidade e diminuir a desidratação da pasta cimentícia quando ela estiver sob influência de intempéries e variações de temperatura.

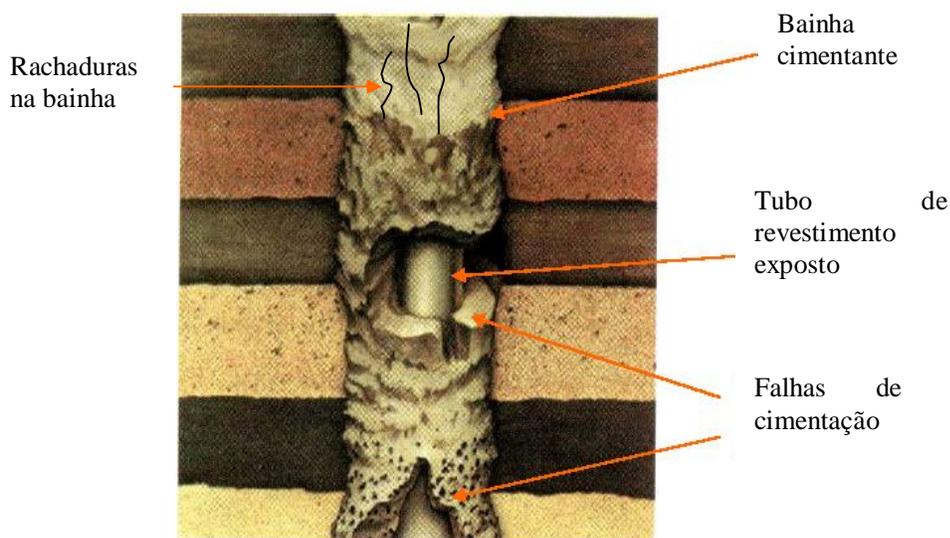


Figura 2.15: Revestimento com falha na cimentação
FONTE: Thomas, 2004

2.6 – Adições poliméricas

Em 1920, deu-se início ao uso de biopolímeros como aditivos em pastas cimentícias. A introdução do lignossulfonato para plastificar concreto foi o primeiro polímero funcional a ser utilizado em grande escala na construção. (PLANK, 2003)

A partir de 1950, nos E. U. A, o látex acrílico, definido como uma dispersão aniônica de um copolímero acrílico, passou a ser estudado como modificador de argamassas e concretos de cimento Portland com o objetivo de alterar suas propriedades mecânicas originais. Esta modificação com os acrílicos que, de uma maneira geral, podem ser definidos como uma família de resinas oriundas da polimerização do ácido acrílico, resulta em alterações nas propriedades do concreto curado. O mecanismo pelo qual a adição destes polímeros interagem com os principais elementos do cimento como silicatos e aluminatos, durante a reação de hidratação, é de grande importância no estudo de sua degradação pois tendem a aumentar sua durabilidade.

Os biopolímeros naturais são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. Alguns exemplos de polímeros naturais utilizados há muito pelo homem são a borracha, o amido, o algodão, o couro, a lã e a seda. Outros polímeros naturais, utilizados diariamente

são a celulose, as proteínas e as enzimas, os polissacarídeos e os polihidrocarbonetos. Os polímeros naturais podem oferecer diversas vantagens de comportamento e custo com relação aos polímeros sintéticos e são ambientalmente mais aceitáveis que os polímeros produzidos em indústrias. Seu uso têm sido de vital importância para os avanços da ciência e tecnologia, pois apresentam vasta aplicabilidade e apresentam o benefício de serem produtos de fácil obtenção, biocompatíveis e biodegradáveis.

Aplicações de biopolímeros em materiais de construção são freqüentes e diversas. Em alguns casos, biopolímeros oferecem diferentes vantagens no desempenho e/ou custo em relação aos polímeros sintéticos, enquanto que em outras áreas, podem ser o único produto capaz de fornecer certas propriedades aos materiais de construção. Os biopolímeros também carregam a imagem de serem mais aceitos ambientalmente que os sintéticos. Apesar deste ponto ser discutível, ele influencia na escolha do material utilizado (PLANK, 2004). Os polímeros naturais costumam ser usados, por exemplo, para controlar a reologia de fases aquosas, que está relacionada com a deformação e o fluxo da matéria, envolvendo elasticidade, viscosidade e plasticidade (LAPASIN, 1995). A incorporação de polímeros naturais ao cimento confere a esses materiais uma melhora, principalmente, na trabalhabilidade, resistência, durabilidade e densidade da pasta (DEWACKER, 1996). Os polímeros podem atuar de diversas formas quando misturados ao cimento Portland. Algumas de suas aplicações são como aceleradores de pega, retardadores de pega, plastificantes, superplastificantes, espumantes, antiespumantes, impermeabilizantes, estendedores, dispersantes, controladores de filtrado, etc. (THOMAS *et al*, 2001; NELSON *et al*, 1990; FOSROC REAX; RANEX DO BRASIL). Para um bom entendimento do mecanismo de mistura entre o cimento Portland, a água e algum tipo de polímero, deve-se ter em mente que duas importantes e necessárias reações químicas ocorrerão: 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. 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), que funciona como um veneno e não como um catalisador do processo de polimerização. Embora as duas situações sejam verdadeiras, a mistura deste 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 (TARGINO, 2006).

Os polissacarídeos têm sua propensão extremamente bioativa, e são geralmente derivados de produtos agrícolas ou de crustáceos. Celulose e goma são exemplos de biopolímeros antigos, enquanto a quitina e a quitosana são descobertas recentes. O potencial de aplicação da quitosana, o principal derivado da quitina, é vasto, tendo aplicações na área alimentícia, biotecnologia, ciência dos materiais, produtos farmacêuticos, agrícola, dentre outras. Também podem ser empregados em materiais à base de cimentos modificados para melhorar diversas propriedades como: impermeabilidade, durabilidade, capacidade de adesão em outros substratos, reologia, dentre outras (AZEVEDO, 2007).

2.6.1 - Quitina

A quitina é um polímero obtido da casca de crustáceos, apresentando cerca de 26 a 30% de sua composição e pode ser considerado o segundo polímero mais

abundante do planeta, logo atrás da celulose. Apresenta cadeia longa e unidades de N-acetilglicosamina. Sua estrutura química (figura 2.16) é semelhante à da celulose, podendo ser diferenciado pelo grupo hidroxila localizado na posição 2, que na quitina foram substituídos por grupos acetamino.

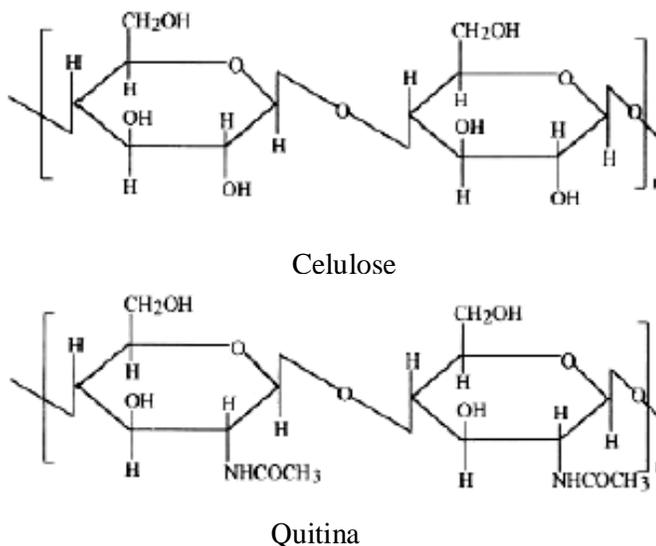


Figura 2.16: Estrutura da molécula de quitina e da celulose

A quitina é separada de outros componentes da carapaça de crustáceos por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteinização das carapaças com soluções diluídas de HCl e NaOH, seguida de descoloração com KMnO_4 e ácido oxálico. O biopolímero obtido, contendo grupos acetil (NHCOCH_3), pode ser desacetilado com solução concentrada de NaOH, produzindo a quitosana figura 2.17. (AZEVEDO, 2007)

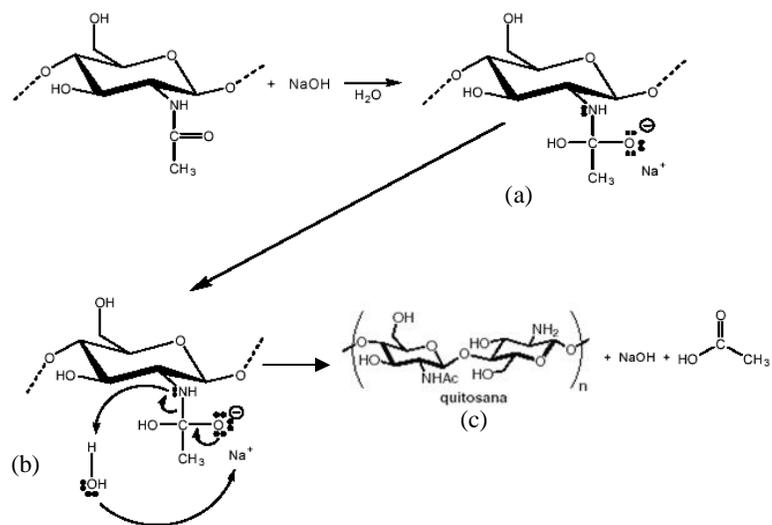


Figura 2.17: Reação de produção da quitosana a partir da quitina

Observa-se na reação da molécula de quitina com NaOH que se trata de uma reação de hidrólise básica de amida, em que a hidroxila da base ataca o carbono da acila da amida (a). Como a reação ocorre em meio aquoso, o nitrogênio captura o íon H⁺ do meio, quebrando a ligação entre carbono e nitrogênio (b). Assim, forma-se a estrutura da quitosana, hidróxido de sódio e ácido acético (c) (SOLOMONS & FRYHLE, 2006).

A quitina apresenta vasta utilização sendo de grande importância na indústria farmacêutica, alimentícia, como matéria-prima para cosméticos e apresenta possibilidade de ser empregada na construção civil como material de extrema resistência à pressão mecânica (figura 2.18).

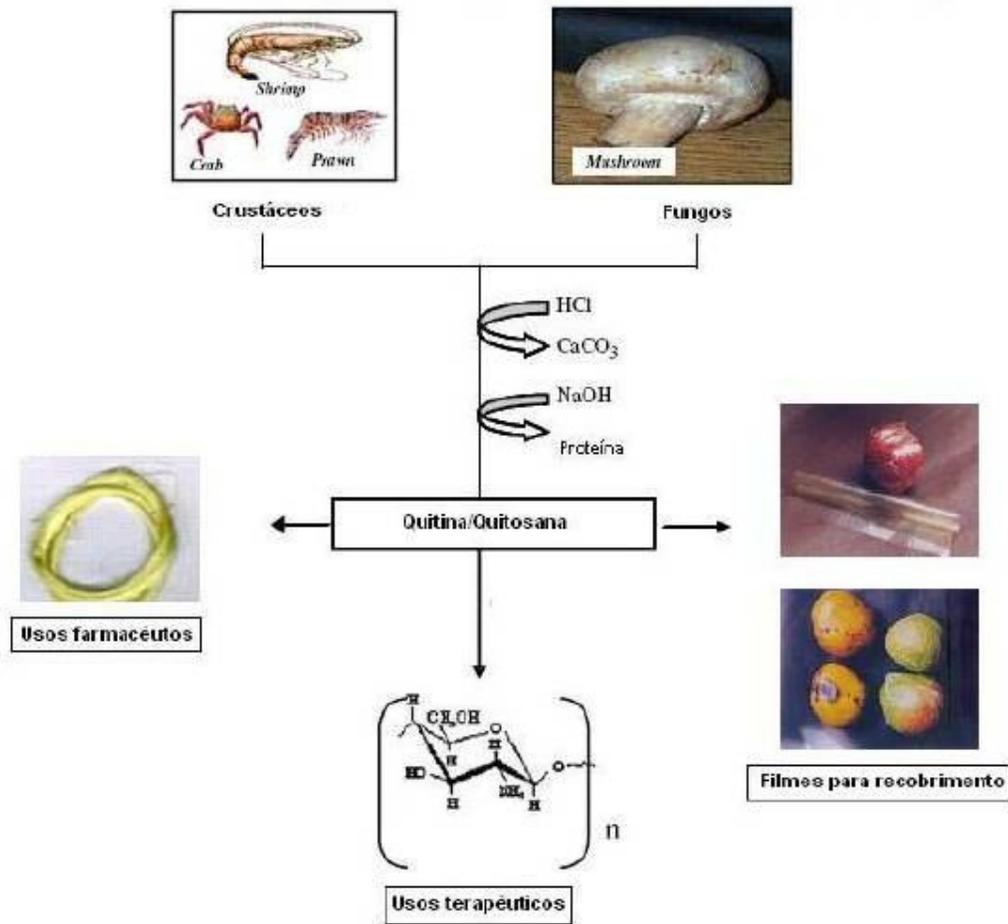


Figura 2.18: Aplicação da quitina e quitosana
 FONTE: Azevedo, 2007

2.6.2 – Quitosana

Mesmo quando realizada em meio alcalino, a desacetilação da quitina raramente é completa, pois o prolongamento da reação em cerca de 60% provoca severa degradação das cadeias poliméricas. Assim, quando se deseja obter uma quitosana com massa molecular elevada, evita-se a desacetilação da quitina por fusão alcalina e temperaturas elevadas (ROBERTS, 1992). No entanto, a prática mais comum empregada para se conseguir a desacetilação é a suspensão de solução aquosa de hidróxido de sódio (figura 2.17), mas não se pode definir uma condição padronizada para tal reação. O processo de desacetilação deve ser

realizado de forma adequada, de maneira que garanta a obtenção de uma quitosana com alto grau de pureza e isenta de contaminantes. No entanto, os principais fatores que afetam a eficiência da desacetilação e as características da quitosana obtida, são:

- Temperatura e tempo de reação;
- Concentração da solução de álcali e adição de diluente;
- Razão quitina/ álcali;
- Tamanho das partículas de quitina;
- Atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização.

O grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em sua cadeia) define a forma do biopolímero predominante e é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 50 %. (BARROS, 2006) No entanto, as propriedades da quitosana não dependem apenas do seu grau de desacetilação, mas da distribuição média dos grupos acetil ao longo da cadeia principal, além do seu peso molecular (KUBOTA, 1997).

A quitosana é um biopolímero do tipo polissacarídeo e por ser derivada diretamente da quitina, sua estrutura molecular é quimicamente similar à celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Onde os grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino (NH_2) para a quitosana (figura 2.19). Os grupos amino funcionais (NH_2) são potencialmente reativos e vários grupos hidroxila primários e secundários nas posições C-2, C-3 e C-6, apresentam forte afinidade com a água.

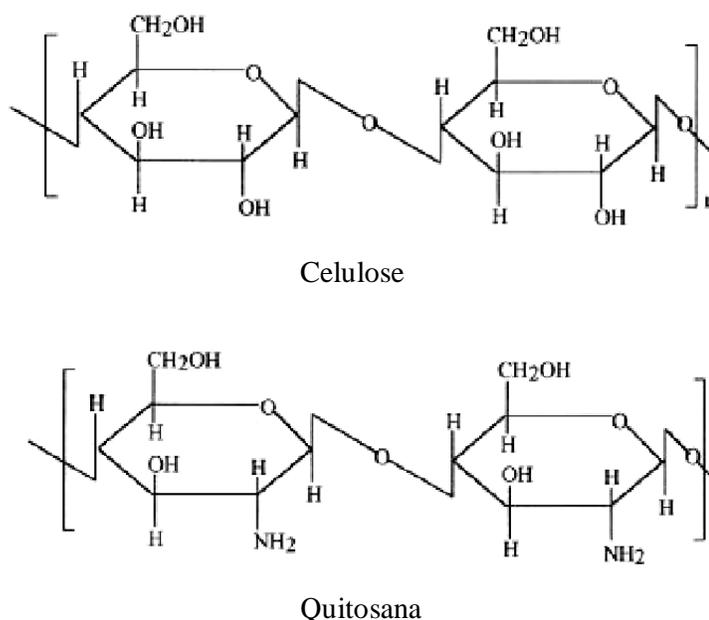


Figura 2.19: Estrutura da molécula de quitosana e da celulose

Pode ser utilizada tanto na forma sólida, quanto na forma líquida. Comercialmente é encontrada em pó, mas o pó pode ser solubilizado por agitação prolongada em ácido orgânico diluído, como: ácido acético, láctico e fórmico, assim como ácidos inorgânicos. No entanto, a solubilidade da quitosana depende do seu grau de desacetilação, da massa molar, da concentração do ácido usado e do biopolímero e da força iônica. Os grupos amino da quitosana são completamente protonados em pH 3 e a cadeia polimérica carregada positivamente permite a solubilização formando soluções viscosas. Sua solubilidade está relacionada com a quantidade de grupos protonados (NH_3^+) na cadeia polimérica e quanto maior a repulsão eletrostática entre as cadeias, maior a solvatação. Dependendo do pH da solução ácida usada para diluição, o grau de protonação da quitosana muda significativamente (SANTOS, 2004)

Ao ser diluída em meio ácido, a cadeia polimérica da quitosana se estende formando um gel viscoso e aumenta sua acessibilidade enzimática. No entanto, com o tempo, o ácido presente na solução pode atacar as ligações glicosídicas presentes na cadeia polimérica. A figura 2.20 mostra a protonação da quitosana, que ocorre na sua acidificação e a degradação quando esta é submetida a condições muito ácidas. Isso provoca uma quebra na cadeia polimérica, diminuição da viscosidade do gel e

ocasiona um escurecimento da solução. Em solução ácida, ocorre a quebra da ligação C-O-C, diminuindo a estabilidade da quitosana. Este processo de hidrólise do polissacarídeo resulta em uma degradação parcial da estrutura do biopolímero pela quebra das ligações entre os anéis glicosídicos, formando monômeros ou apenas pela ruptura dos anéis glicosídicos (FARIA, 2007).

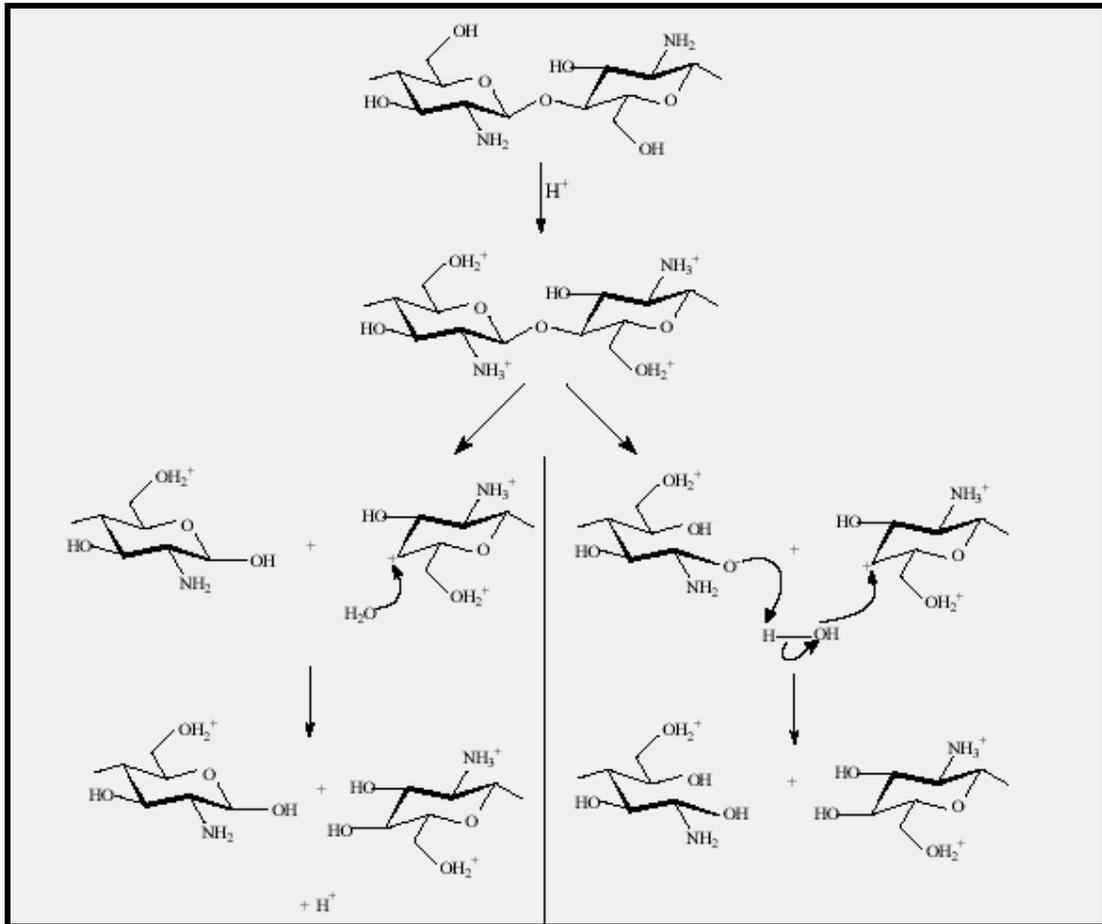


Figura 2.20: Mecanismo de protonação e degradação da quitosana

FONTE: Martins, 2008

Porém, o processo de degradação da quitosana em meio ácido ocorre de forma lenta e se a solução for armazenada em recipiente fechado ou em temperatura abaixo de 15°C prolongará a vida útil da solução, retardando o processo de degradação.

2.6.3 – Aplicações

A quitosana possui aplicação em várias áreas, as principais são: como matéria-prima na área biomédica, encapsulamento de materiais, reconstituição óssea, lentes de contato, redutor de gorduras, adsorção de metais, dentre outras. Devido a suas características físico-químicas que resultam em propriedades como fácil formação de géis, capacidade filmogênica e boas propriedades mecânicas, o uso de filmes finos de quitosana têm sido objeto de avaliações práticas. O uso da quitosana junto ao cimento ajuda a melhorar as propriedades das pastas cimentícias, diminuindo a fragilidade intrínseca. Filmes automontados de quitosana têm sido recentemente avaliados como superfícies ativas em membranas suportadas para interação com agrotóxicos em água e observadas em matriz cimentícia para evitar propagação de trincas.

Na quitosana há a predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), em que a eletronegatividade das ligações gera regiões de alta polaridade tornando assim favorável o rearranjo de moléculas e água em torno dessa região. Essa característica estrutural, associada aos grupos acetamido, que também são polares e estão presentes na cadeia polimérica, caracterizam um material com alto grau de afinidade e retenção de água (SIGNINI, 2001).

O grande emprego atual da quitosana está relacionado a regimes de emagrecimento e aspectos funcionais relativos à saúde humana. No entanto, ela também é empregada em outras finalidades, tais como:

- Substituição do agente floculador sulfato de alumínio nos processos de separação das estações de tratamento d'água. Adicionada à água, a quitosana remove íons metálicos pesados por meio de quelação evitando contaminação do ambiente dos rejeitos provenientes do floculador que, neste caso, é inofensivo ao ser humano;
- Remoção de hidrocarbonetos no caso de derramamentos acidentais de petróleo em mananciais, principalmente no mar, através da absorção das gorduras (graxas, óleo, etc.). O mesmo princípio da quelação é empregado;

- Preparação de membranas finas, flexíveis e resistentes para recomposição de pele no caso de queimaduras (pele sintética); etc.

Quando na presença de meio ácido, a quitosana é solubilizada assumindo o estado de gel e possui o poder de absorver gordura (até 10,00 vezes o seu peso próprio). Nesta condição e na presença de um ambiente alcalino, a quitosana se solidifica.

Estas constatações, obtidas por pesquisadores da área de saúde, levou à hipótese de que este polímero poderia ser utilizado no preparo de pastas de cimento Portland em função das seguintes razões:

- A quitosana possui alto poder de absorção: isto levou à idéia de que ela poderia prender íons metálicos presentes nos compostos do cimento Portland tornando a pasta endurecida mais rígida e mais resistente
- A quitosana possui poder de quelação do cálcio: com os átomos de cálcio presos nos anéis da quitosana, o resultado seria o aumento de ligações secundárias interligando os poros da pasta, aumentando o número de ligações cruzadas do polímero e reduzindo a mobilidade dos hidratos do cimento Portland
- A quitosana é um polímero em forma de fibra: a idéia foi interconectar os poros da pasta para que houvesse um comportamento semelhante a um compósito, em que o cimento Portland hidratado seria a matriz e as fibras poliméricas comporiam a fase dispersa.

Uma dúvida recorrente durante a pesquisa esteve relacionada ao seu poder de quelação do íon cálcio. Uma vez em contato com meio ácido, a quitosana é dissolvida e forma um gel carregado positivamente (ALIMENTOS FUNCIONAIS, 2002). No caso da atuação da quitosana em regimes de emagrecimento, é este gel que atrairá as moléculas negativas de gordura impedindo a sua absorção pelo trato digestivo e, conseqüentemente, provocando sua eliminação. Portanto, como haveria quelação do cálcio, que é um íon positivo (Ca^{2+}), se a quitosana também apresentava carga positiva? A solução desta questão foi encontrada em GOMES (1988), em que se verifica que a carga de um composto orgânico, na presença de

meio alcalino, é negativa e, portanto, a quitosana possui a capacidade de quelação do íon metálico cálcio e, mais que isso, esta é a base do emprego da quitosana como agente defloculante em estações de tratamento d'água, onde são removidos os íons metálicos pesados prejudiciais à saúde.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção apresenta os procedimentos experimentais realizados no c do trabalho, estando relacionados à caracterização dos materiais, formulação e equipamentos utilizados no preparo e análise das pastas cimentícias aditivadas com produtos empregados na indústria do petróleo e quitosana diluída.

Os ensaios são padronizados pela API SPEC 10, subdividida em SPEC 10A e SPEC 10B publicada pelo *Committee on Standardization of Well Cements (Committee 10)*.

A metodologia dos ensaios está de acordo com a utilizada na indústria do petróleo, desempenhando atenção especial aos parâmetros de temperatura e pressão para cada profundidade ensaiada, procurando desenvolver em laboratório as condições de poço apresentadas em campo. Foram usadas temperaturas variando de 31°C a 64°C, correspondendo a poços de 500 m, 800 m e 1200 m, com base no gradiente geotérmico de 1,70 F/100 pés.

3.1 – Materiais utilizados

Para as formulações das pastas e os ensaios laboratoriais foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland especial fornecido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., localizada em Laranjeiras – SE. Este cimento Portland especial é um cimento classe A modificado industrialmente, possuindo propriedades equivalentes as do cimento classe G. As propriedades desse material são rotineiramente avaliadas pela empresa, comparando-se com os padrões do cimento Portland classe G;
- Quitosana em pó fornecida pela Polymar Ind. Com. Imp. & Exp. Ltda, localizada em Fortaleza – CE. De acordo com o certificado de análise enviado pela empresa, a quitosana usada apresenta densidade aparente de 0,3 g/ml e grau de desacetilação de 90,2%;

- Ácido acético Glacial fornecido pela Rilab – Produtos para laboratório;
- Água destilada para diluição do ácido e água comum para preparo da água de mistura;
- Aditivos à base de álcool, lignossulfonato, carboximetil celulose, silicone, policarboxilato e polímero, comumente empregados na cimentação de poços de petróleo.
- *Sílica flour*

3.2 – Diluição da quitosana

A quitosana em pó foi diluída em ácido acético com concentrações de 0,25 M e 2,00 M. A solução de ácido acético foi preparada em um balão volumétrico de 500 ml. Após o preparo, o líquido foi transferido para um Becker e com o auxílio de um agitador magnético a quitosana foi agitada até sua total dissolução. A quitosana foi adicionada aos poucos. Para cada molaridade adicionou-se 17,5 g e 27,5 g de quitosana, respectivamente. A figura 3.1 mostra a quitosana sendo diluída.



Figura 3.1: Diluição da quitosana

3.3 – Caracterização dos materiais de partida

O cimento Portland especial foi caracterizado inicialmente através de análise química para identificar a variação da composição de cada batelada de cimento recebida no laboratório. No decorrer do trabalho foram empregadas bateladas de 64 a 79. Essa variação é importante, pois no campo não se usa apenas uma batelada, também ocorre variação e os aditivos têm que atender a todas elas. As equações 3.1 a 3.4, representam as equações de Bogue para estimar a composição potencial ou teórica dos compostos do cimento Portland (MEHTA,1994)

$$\%C_3S = 4,071C - 7,600S - 6,718A - 1,430F - 2,850S \quad (3.1)$$

$$\%C_2S = 2,867S - 0,7544C3S \quad (3.2)$$

$$\%C_3A = 2,650A - 1,692F \quad (3.3)$$

$$\%C_3AF = 3,043F \quad (3.4)$$

Sendo:

CaO = C; SiO₂ = S; Al₂O₃ = A; Fe₂O₃ = F; MgO = M; SO₃ = S

Análise termogravimétrica foi realizada para identificar a estabilidade térmica do cimento Portland especial, usou-se o equipamento de análise térmica da Shimadzu 60H system, até 800°C em intervalos de 10°C/ min com ar.

A quitosana foi analisada inicialmente por espectroscopia na região do infravermelho para avaliar a possível ocorrência de novas formações após a diluição e acompanhar o desenvolvimento da hidrólise. Também foi realizada análise termogravimétrica para identificar a estabilidade térmica da quitosana, usou-se o equipamento de análise térmica Shimadzu 60H system, até 800°C em intervalos de 10°C/ min com ar.

3.4 – Formulação das pastas

Para formulação das pastas foram medidas as densidades das soluções de quitosana através de um aerômetro. O processo consiste em imergir o aerômetro de escala graduada e de massa conhecida na solução, observando o valor da densidade que é marcado pela superfície livre do líquido na escala graduada. Os dados obtidos foram inseridos na tabela de cálculo juntamente com o valor do peso específico dos outros componentes da pasta, para que fosse descontada a parte líquida em excesso na solução. A densidade da pasta foi estimada em 15,6 lb/gal.

Foram formuladas pastas para quitosana diluída em diferentes molaridades de ácido acético: 0,25 M e 2,00 M. Isso proporcionou a avaliação do comportamento da pasta contendo a quitosana em diferentes quantidades. Os aditivos adicionados foram agrupados e denominados classe I e classe II, devido à diferença de fornecedor e de composição entre eles.

A tabela 3.1 apresenta a composição das pastas com os aditivos classe I: antiespumante à base de álcool, CaCl₂ como acelerador, dispersante à base de lignossulfonato e controlador de filtrado à base de carboximetilcelulose.

Tabela 3.1: Composição das pastas com aditivos classe I

Pastas	Molar. do ác. acético (M)	Solução de quitosana (%/ g)	Cimento (%)	FAC	Antiespumante (gpc)	CaCl ₂ (%)	Dispersante (gpc)	Controlador de filtrado (%)
1 (ref)	-	-	68	44	0,015	0,4	0,1	0,5
2	0,25	0,15/ 33,15	68	44	0,015	0,4	0,1	0,5
3	2,0	0,15/ 21,58	68	44	0,015	0,4	0,1	0,5

A tabela 3.2 apresenta a composição das pastas com aditivos classe II: antiespumante à base de silicone, CaCl₂ como acelerador, dispersante à base de policarboxilato e controlador de filtrado à base de polímero. A ordem de mistura é importante para que não haja interações inadequadas entre eles e influência negativa nas propriedades da pasta. A concentração dos aditivos foi baseada nos poços de petróleo da região e em formulações existentes no laboratório de cimento da UFRN.

Tabela 3.2: Composição das pastas com aditivos classe II

Pastas	Molar. do ác. acético (M)	Solução de Quitosana (gpc/ g)	Cimento (%)	FAC	Antienpumante (gpc)	CaCl ₂ (%)	Dispersante (gpc)	Controlador de filtrado (%)
4 (ref)	-	-	67	45	0,015	0,4	0,15	0,5
5	0,25	1/ 68,18	67	45	0,015	0,4	0,17	0,4

O fluxograma da figura 3.2 apresenta a seqüência dos testes realizados após a formulação das pastas cimentícias.

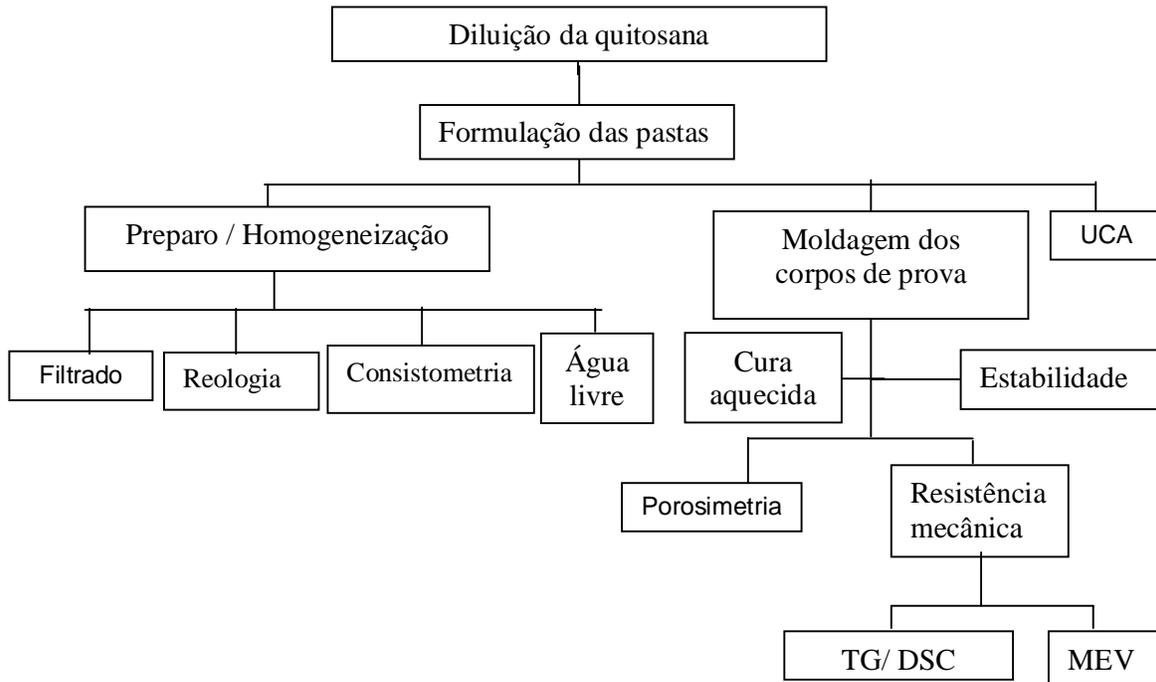


Figura 3.2: Fluxograma dos testes experimentais realizados, após formulação das pastas

3.5 - Condições de teste

A temperatura e a pressão dos testes são calculados através do Schedule, planilha da Petrobras que informa as condições do poço de acordo com a profundidade, o tipo de operação, o gradiente geotérmico e se a pasta está atuando em condição estática ou dinâmica. Para teste com pasta em condição estática usa-se a temperatura do BHST (banho térmico, estabilidade, UCA) e para teste em condição dinâmica usa-se a temperatura do BHCT (filtrado, reologia, homogeneização, consistometria).

A temperatura dos testes variou de 31°C a 64°C, abrangendo as operações de cimentação primária e secundária para poços de petróleo de 500 m a 1200 m.

3.6 – Preparo das pastas (método / equipamento)

Após a definição das formulações as pastas foram preparadas iniciando-se pela água de mistura, solução aquosa contendo água e aditivos. Os aditivos foram devidamente pesados e adicionados ao misturador de palhetas Chandler modelo 80-60 (figura 3.3), na seguinte ordem: antiespumante, CaCl_2 , dispersante e controlador de filtrado. A adição foi realizada de modo constante, a $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, durante 15 s. Ininterruptamente, instalou-se a tampa central e agitou-se a pasta por 35 s a $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$. O tempo de adição foi controlado pelo temporizador do misturador (NBR 9826, 1993). Uma vez pronta a água de mistura (água e aditivos), adiciona-se o cimento, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra e finaliza o preparo.

A quitosana diluída foi adicionada à mistura durante o preparo da pasta através de seringas de 20 ml. Esse processo evita desperdícios da solução e garante adição da quantidade correta do material, pois ela é de fácil aderência à parede dos recipientes.



Figura 3.3: misturador de palheta da Chandler modelo 80-60

3.7 – Homogeneizador

Imediatamente após o preparo da pasta, realizou-se a homogeneização da mesma, em uma célula do consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200. A pasta destinada a ensaios é colocada em um banho térmico por 20 min a $150 \text{ rpm} \pm 15 \text{ rpm}$. Os ensaios em que a pasta necessita de homogeneização são: reologia, filtrado, estabilidade e água livre. A figura 3.4 ilustra o consistômetro atmosférico e seus componentes.

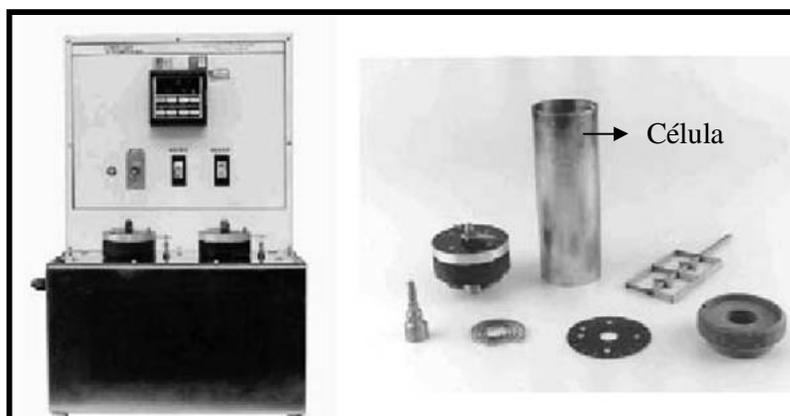


Figura 3.4: Consistômetro atmosférico e seus componentes

3.8 – Microscopia eletrônica de varredura

Foram analisadas amostras extraídas de corpos-de-provas ensaiados mecanicamente para verificar a formação da teia polimérica na matriz cimentícia. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo ESEM LX 30, após a deposição de uma fina camada de ouro na superfície das amostras.

3.9 – Ensaios reológicos (método / equipamento)

Foi empregado o viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais da Chandler modelo 3500 (figura 3.5) para os ensaios de reologia. Neste viscosímetro, a parte contida em um copo é cisalhada entre uma camisa externa rotativa e um cilindro

interno, o qual é ligado a um torquímetro de mola. Depois de homogeneizadas por 20 min em consistômetro atmosférico, as pastas foram transferidas para copo térmico e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de cisalhamento, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API. As leituras foram realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes a intervalos de 10 s, mantendo-se a temperatura constante. As taxas empregadas foram de 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm. Após leitura a 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 min. Em seguida, o motor é desligado e após 10 s, o mesmo foi novamente ligado acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada (G_i – gel inicial). Desligou-se mais uma vez o motor por 10 min, no fim do qual o motor foi ligado, registrando-se a deflexão (G_f – gel final). Nas equações de comportamento de fluxo considera-se que o fluido seja homogêneo, o deslizamento na parede seja negligenciável, o fluido exiba comportamento independente do tempo e que o regime de fluxo seja lamelar.

A força gel inicial (G_i) mede a resistência para colocar o fluido em fluxo, enquanto a força gel final (G_f) mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo, quando este fica certo tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido. Os valores de forças géis determinados em testes de campo são usualmente denominados como força gel inicial, que seria uma medida de reologia feita no momento exato da parada de circulação e a força gel final, que é a medida feita após um tempo da parada de circulação (VITAL, 2005).

Ao final, determinaram-se os seguintes parâmetros: Limite de escoamento (LE) e Viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham.

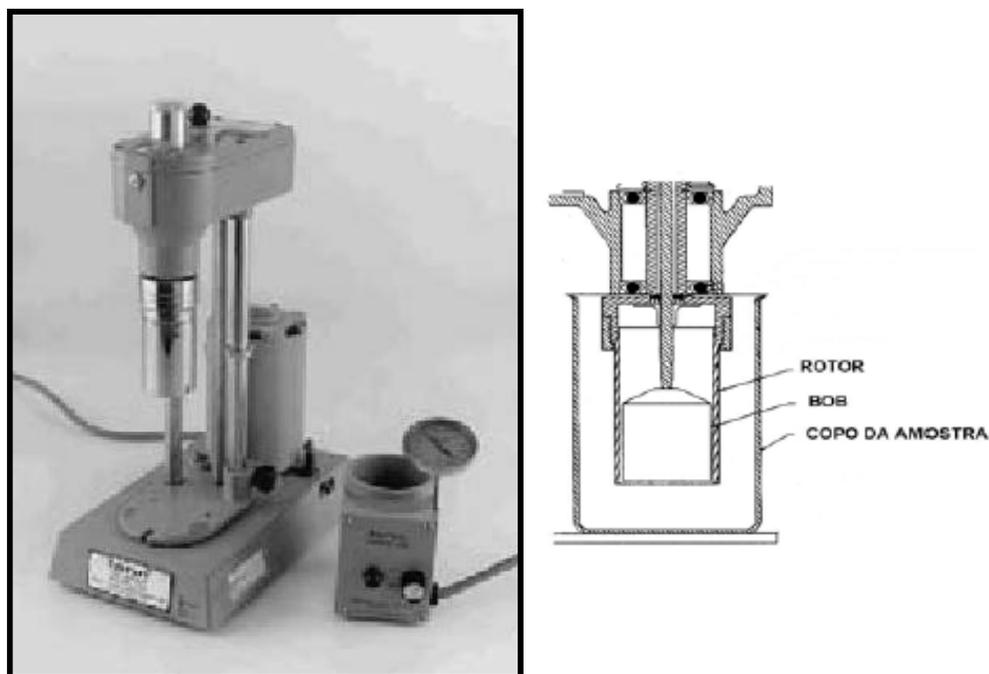


Figura 3.5: Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais

3.10 – Ensaio de determinação de Filtrado

O ensaio para determinação do filtrado é realizado através do Filtro-prensa Fann HPHT série 387 (Figura 3.6), a temperatura aquecida. A temperatura do ensaio depende da profundidade do poço onde a pasta vai ser aplicada e do gradiente geotérmico. A célula de ensaio apresenta uma peneira com filtro, de abertura de 44 μm (# 325 mesh), para filtrar a pasta que foi pressurizada a 1000 psi com N_2 durante 30 min ou até completar a desidratação da pasta, registrando-se o período de tempo e encerrando o teste (API, 2000).

Para os testes que atingiram o período de tempo final de 30 min, a perda de fluido foi calculada multiplicando-se por 2 o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que apresentaram desidratação da pasta em um período de tempo inferior a 30 min, extrapolou-se o volume de filtrado para um tempo igual a 30 min, mediante a Equação 3.5:

$$Q_{30} = (2 \times Q_t \times 5,477) / t^{1/2} \quad (3.5)$$

Onde:

Q_{30} - Perda de fluido estipulado a um tempo de 30 min, em cm^3 (ou ml);

Q_t - Volume de fluido coletado até o momento "t" da desidratação, em cm^3 (ou ml);

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

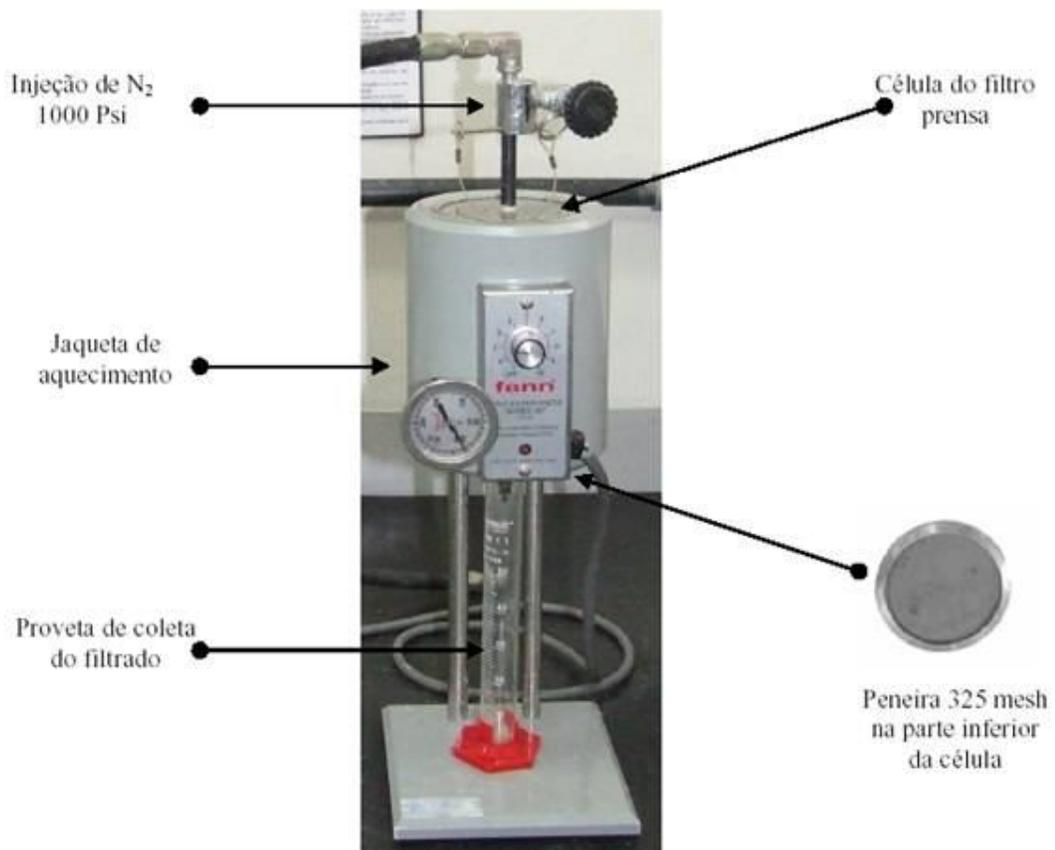


Figura 3.6: Filtrado Prensa Fann, Série 387

3.11 – Consistômetro pressurizado

Após preparar a pasta, a mistura foi adicionada a uma célula cilíndrica, onde também foi colocado um conjunto eixo-palheta. Depois de fechada, a célula, contendo a pasta de cimento, foi levada ao consistômetro pressurizado Chandler modelo 7716 (figura 3.7) e colocada sobre a mesa rotativa dentro da câmara de pressão. Depois da colocação do termopar e do completo preenchimento da câmara com óleo, iniciou-se a pressurização e o aquecimento da pasta de acordo com a NBR 9831, até atingir a pressão e temperatura estabelecida para cada teste, de acordo com a profundidade do poço. Estes parâmetros foram mantidos constantes até o final do ensaio, ou seja, até a pasta de cimento atingir uma consistência de 100 U_c (API, 2000; NBR 9829, 1993).



Figura 3.7: Consistômetro pressurizado Chandler modelo 7716

3.12 – Ensaio para avaliação da estabilidade

Após a preparação e homogeneização, a pasta foi adicionada a tubos decantadores, engraxados e vedados. Após o fechamento dos moldes, estes foram transferidos para banhos térmicos em temperaturas adequadas de acordo com o ensaio a ser realizado, por um período de 24 h. O aquecimento do banho término foi desligado 1 h e 45 min antes do término da cura. Os tubos foram resfriados em água corrente por 5 min (API, 2000).

Após o resfriamento, os moldes foram abertos para verificação de rebaixamento do topo da pasta. Caso tivesse ocorrido, injetava-se com uma seringa água até a marca do molde e marcava-se seu volume. Depois, desmoldam os corpos de prova e cortam-se em 4 partes iguais, identificando sempre o topo e o fundo (figura 3.8). Cada sessão foi pesada em um Becker com água e anotado o valor referente.

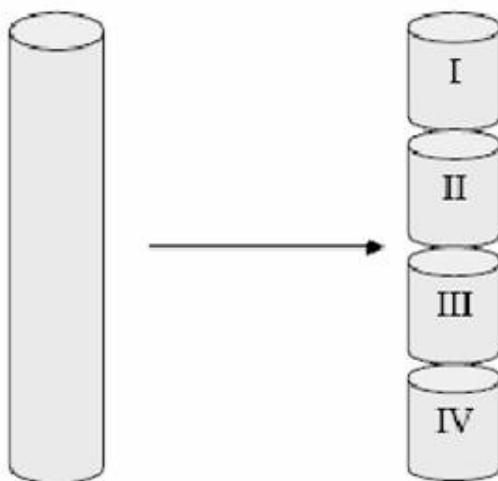


Figura 3.8: Seccionamento da amostra de cimento curada: Topo (I); Intermediários (II) e (III); Fundo (IV).

3.13 - Câmara de cura pressurizada

Foram escolhidas formulações para serem curadas à elevada temperatura e pressão, avaliando-se o processo de retrogressão de resistência que ocorre na pasta com temperatura acima de 200°C. As pastas 3 (aditivo classe I), 4 (pasta sem quitosana) e 5 (aditivo classe II) foram selecionadas e tiveram adição de 40% de sílica à sua formulação. O FAC teve aumento considerável, devido à diminuição do cimento na formulação para a adição da sílica e aumento da água, de 44 passou para 57. Foram usados para cada formulação 3 corpos de provas cúbicos de 5 x 5 x 5 cm³ e curados por 7 dias em banho térmico a 52°C. Depois foram transferidos para a câmara de cura da Shimadzu (figura 3.9) e curados por 3 dias a 280°C com 1000 psi de pressão. Esse equipamento possibilita retratar as condições de temperatura e pressão que a pasta encontrará no interior do poço.

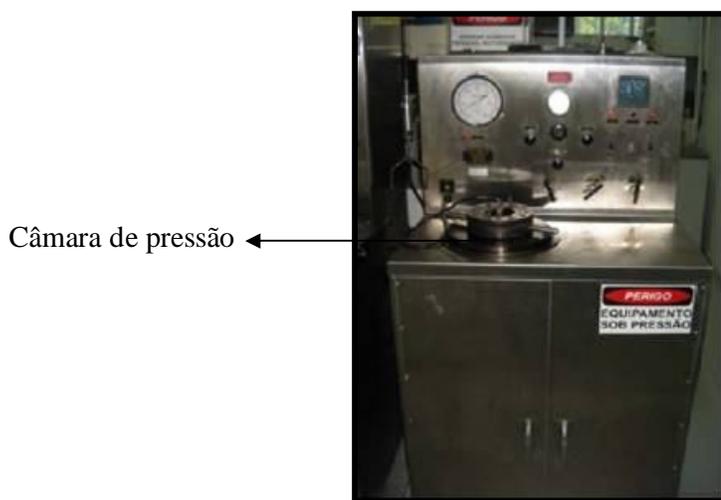


Figura 3.9: Câmara de cura pressurizada

3.14- Resistência à compressão pelo método ultrassônico - UCA

Testes de resistência à compressão pelo método ultrassônico foram realizados no analisador ultrassônico de cimento (UCA) da Chandler (figura 3.10).

Foram realizados testes durante 3 dias consecutivos com temperaturas de 42°C, 52°C e 64°C, para cada formulação.



Figura 3.10: Equipamento analisador ultrassônico de cimento (UCA)

3.15 – Determinação do volume de água livre

Após o preparo e homogeneização da pasta cimentícia, foram transferidos 650 g de pasta para o interior de um frasco erlemeyer lacrado com filme plástico para evitar evaporação da parte líquida. O recipiente ficou assentado em um apoio de vidro, suportado por espuma de poliuretana e foi colocado em local reservado por 2 h. Após esse período de 2 h de descanso da pasta, o volume de água sobrenadante desenvolvido no erlemeyer foi retirado com o auxílio de uma seringa e pesado, de acordo com a NBR 9827.

3.16 – Resistência mecânica

Após a preparação das pastas, foram moldados corpos-de-prova de 5 x 5 x 5 cm³ para os testes de resistência mecânica. Elas foram curadas com imersão total em banhos térmicos por 1, 3, 7 e 28 dias, à temperatura aquecida (42°C a 64°C) de

acordo com a profundidade do poço e o tipo de operação. Após atingir o período de cura, os moldes foram removidos do banho térmico e após a desmoldagem, os corpos de prova foram medidos com um paquímetro para avaliar possíveis deformações. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados pela prensa universal da Shimadzu, modelo Autograph AG-I (figura 3.11) e velocidade de carregamento de 17,9 KN/min.



Figura 3.11: Máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph Modelo AG-I

3.17 – Difração de raios X

Os difratogramas das amostras extraídas de pastas endurecidas e ensaiadas mecanicamente foram obtidos em difratômetro de raios X Philips com radiação $\text{Cu K}\alpha$ de comprimento de onda 0,15418 nm. A faixa angular de varredura foi de $5,00^\circ$ a $70,00^\circ$ (2θ), velocidade de $1,2^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e captura no modo de varredura contínua.

3.18 – Porosimetria:

A porosidade das pastas cimentícias foi analisada por um porosímetro da marca Core Lab Ultrapore 300 system, usando gás hélio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados obtidos com relação à preparação, composição química dos materiais de partida, interação entre aditivos e variação das formulações. Avaliando a influência da quitosana nas propriedades da pasta e sua aplicação em poços de petróleo, visando reduzir a fragilidade da bainha cimentícia quando submetida a esforços mecânicos. Foi respeitada a metodologia e as condições de teste estabelecidas pela indústria de petróleo.

4.1 – Preparação e caracterização da solução de quitosana

Apresenta-se na literatura que a quitosana em pó é diluída em ácidos orgânicos, como: ácido acético, ácido láctico e fórmico. No entanto, foi observado que além disso, a condição de pH do ácido é importante para que se tenha uma completa diluição do material. O ácido acético foi escolhido por ser mais comum nesse tipo de processo. Inicialmente foram feitos cálculos estequiométricos para definição de qual a melhor molaridade a ser aplicada. Testes iniciais mostraram que, a molaridade do ácido é diretamente proporcional a capacidade de diluição da quitosana. No entanto, um ácido com concentração muito elevada pode danificar a cadeia polimérica do material, sem apresentar resultados satisfatórios ao ser adicionado à pasta cimentícia.

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram escolhidas concentrações de 0,25 M e 2,00 M de ácido acético para diluição da quitosana, a fim de se avaliar o efeito da solução de quitosana na pasta, partindo de uma baixa concentração até uma concentração oito vezes maior. Até então, não era conhecida a quantidade de quitosana que cada concentração de ácido iria diluir. Então, preparou-se 100 ml de solução ácida na menor concentração 0,25 M ($V_{\text{ác.acet.}} = 1,43$ ml; $V_{\text{ág.}} = 98,57$ ml) e aos poucos a quitosana foi sendo adicionada e observada até apresentar uma solução saturada, viscosa e sem resíduos. A intenção era obter uma solução com a máxima quantidade de quitosana possível, formando um produto homogêneo. Os testes foram bem sucedidos, então foi preparada uma solução de 500 ml,

quantidade máxima de preparo no laboratório. Esse procedimento foi realizado com a outra concentração 2,00 M. Observou-se aumento de 57% de quitosana diluída em relação a solução 0,25 M e conseqüentemente maior viscosidade. Após o preparo das soluções, obteve-se a densidade e o pH da solução final. Em se tratando de um fluido, a densidade foi obtida através de um aerômetro e o pH através do pHagâmetro. Obtiveram-se os seguintes resultados:

- 0,25 M : densidade = 1,015 g/cm³ ; pH = 4,81
- 2,00 M : densidade = 1,035 g/cm³ ; pH = 3,56

A solução contendo maior concentração de ácido acético apresentou maior densidade e menor pH. As cadeias poliméricas carregadas positivamente, ao serem diluídas em meio ácido, são alongadas e provocam repulsão entre elas produzindo uma solução muito viscosa, densa e com aspecto de gel. A viscosidade da solução também é influenciada pelo pH do ácido, quanto menor o pH do ácido acético, maior será a viscosidade da solução (GOOSEN, 1997).

O pH da solução 0,25 M foi medido por 10 dias durante a diluição da quitosana e observou-se inicialmente que o pH aumentava com o acréscimo de quitosana. O pH da solução de ácido acético sem quitosana era 2,7, após a total diluição o pH da solução se estabilizou em 4,81.

A solução preparada foi armazenada em recipiente de vidro hermeticamente fechado e guardada uma parte em geladeira, a 15°C e outra em temperatura ambiente protegida de luminosidade. Após 5 meses em uso e observação notou-se que a solução que estava em temperatura ambiente estava escurecendo e a viscosidade da solução estava diminuindo (figura 4.1). Esse aspecto aumentava ao passar do tempo e quanto mais contato com o ar atmosférico, mais acelerada era a reação. Enquanto isso, a solução que foi armazenada na geladeira, permanecia com a mesma coloração e mesma viscosidade. Observa-se então que a temperatura é um fator importante para o desenvolvimento da hidrólise de resistência, ou seja, degradação e quebra das cadeias poliméricas presentes na solução de quitosana. Este fenômeno ocorre devido à quitosana ser um polissacarídeo e sofrer degradação quando em solução ácida (ROBERTS, 1992).

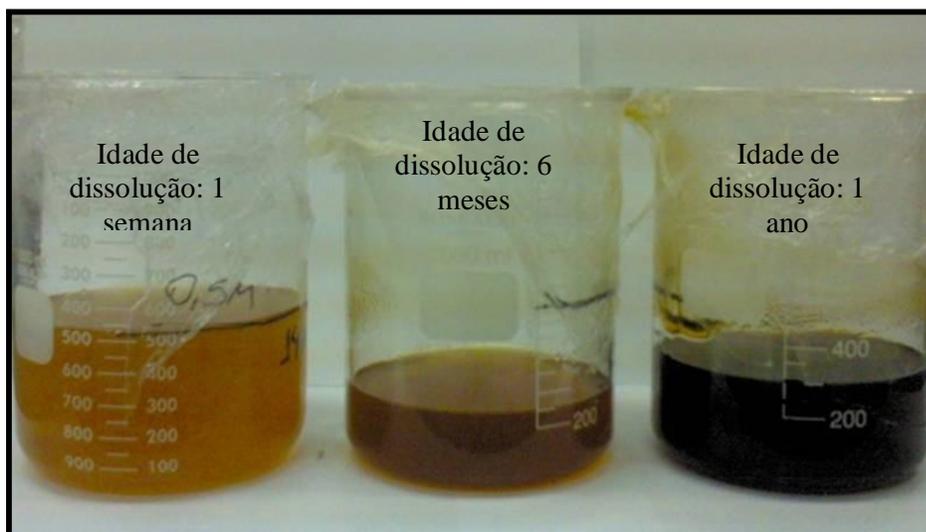


Figura 4.1: Degradação da quitosana em meio ácido

Depois de diluída, a solução de quitosana foi adicionada à pasta cimentícia como aditivo alternativo visando melhorar suas propriedades, sem interferir na metodologia da indústria do petróleo. Adotou-se a quitosana diluída, devido a sua melhor interação com a pasta cimentícia e facilidade de formar filmes poliméricos.

4.2 – Avaliação do cimento Portland especial e da solução de quitosana

Antes da adição da quitosana na pasta de cimento, foi importante realizar um estudo preliminar do efeito causado pela hidrólise na cadeia polimérica da solução de quitosana. Análises de infravermelho foram empregadas para verificar uma possível quebra da cadeia em soluções comprometidas pela degradação. A figura 4.2 apresenta os resultados obtidos de soluções recentes e antigas mantidas em temperatura ambiente e de soluções armazenadas a 15°C. As soluções de temperatura ambiente apresentam um ano de diferença entre elas e a de 15°C é da mesma época da solução antiga. Foi realizada a análise da solução 2,00 M, por ter uma concentração maior de quitosana e pH mais ácido, o que proporcionou

melhores resultados. Apesar de o ácido acético ser considerado um ácido fraco, com o passar do tempo a cadeia polimérica é degradada.

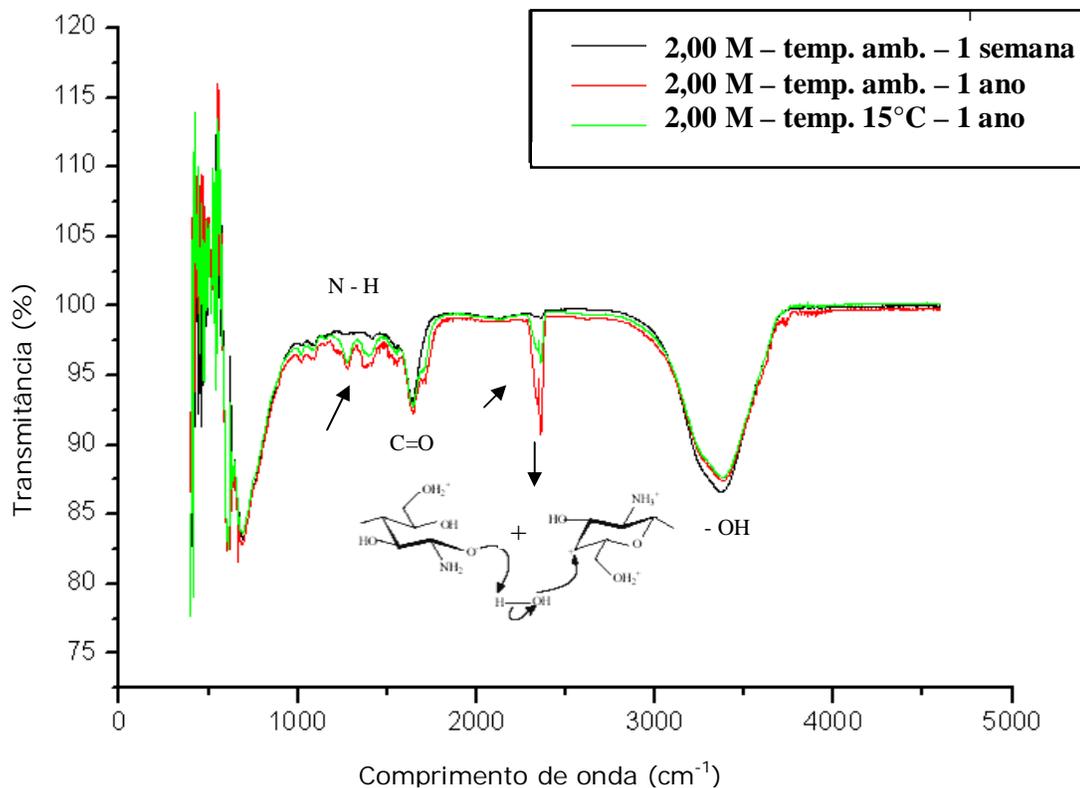


Figura 4.2: Espectro de absorção de infravermelho para a quitosana 2M em diferentes idades.

Pode-se observar no espectro de infravermelho bandas características da quitosana. Na região em torno de 3449 cm^{-1} encontra-se um espectro de banda larga proveniente do estiramento axial -OH , que constitui a absorção mais característica do carboidrato. Cabe ressaltar que a quitosana é um carboidrato polissacarídeo. Em torno de 1650 cm^{-1} , pode-se observar uma pequena banda de estiramento C=O de amina secundária, que provavelmente é proveniente da quitina. As vibrações de deformação média em torno de 1414 cm^{-1} , N-H do grupo amina, parecem ser mais intensas para a solução mais antiga. A região que teve maior influência da solução antiga encontra-se em torno de 2400 cm^{-1} . Nota-se que a intensidade nessa região está muito maior do que a apresentada pela solução recente, caracterizando a formação de um novo composto devido à quebra dos anéis glicosídicos da cadeia polimérica. A solução que foi armazenada a 15°C apresenta-se na linha

intermediária entre o espectro da solução antiga e o da solução recente, indicando que sua cadeia está sendo degradada, mas em velocidade inferior à apresentada pela solução que estava em temperatura ambiente. As áreas assinaladas são as que apresentaram maior diferença entre as soluções, comprovando que com o tempo, a estrutura polimérica muda a cadeia e forma novos compostos, devido a sua quebra. Provavelmente, com a aplicação, a quitosana deixa o meio ácido e perde essa característica de degradação, tornando-a um composto mais estável.

No entanto, a cada batelada recebida faz-se necessário a análise química desta para arquivamento e verificação de sua eficiência (tabela 4.1). O cimento Portland especial é diferente dos cimentos usados na construção civil, devido ao teor dos compostos presentes na formulação que interagem melhor com os aditivos e apresentam propriedades adequadas às condições de poço, temperatura e pressão.

Tabela 4.1 – Dados das bateladas, mínimo e máximo

Componentes	Variação das bateladas (%)
CaO	55,20 – 66,89
SiO ₂	14,68 – 15,46
SO ₃	4,47 – 4,77
Fe ₂ O ₃	3,02 – 4,17
Al ₂ O ₃	4,02 – 4,43
MgO	3,07 – 3,25
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	0,96 – 1,46

Observa-se que uma das principais características que diferenciam o cimento Portland especial do cimento comum é a menor presença de fases intersticiais (C₃A e C₄AF) e uma maior presença de fases principais (C₃S, C₂S). Com isso, o cimento Portland especial terá um comportamento mais satisfatório, devido a maior formação de C-S-H em detrimento da etringita e monossulfato (TARGINO, 2006).

No entanto, é interessante se fazer uma avaliação térmica preliminar do cimento Portland especial e da quitosana, principais componentes da pasta a ser desenvolvida, para verificar a estabilidade térmica destes compostos diante da existência de elevadas temperaturas no interior do poço e a ocorrência de métodos de recuperação com injeção de vapor d'água em seu interior. Esse procedimento de

injeção de vapor promove uma variação de temperatura na bainha cimentícia causando possíveis danos. A figura 4.3, apresenta a análise térmica do cimento, em que se observa uma estabilidade térmica de até 300°C. A figura 4.4, mostra que a quitosana apresenta estabilidade térmica também próxima de 300°C. Estes resultados são satisfatórios, pois os poços da região e os que realizam o processo de injeção de vapor apresentam temperaturas abaixo destes valores apresentados.

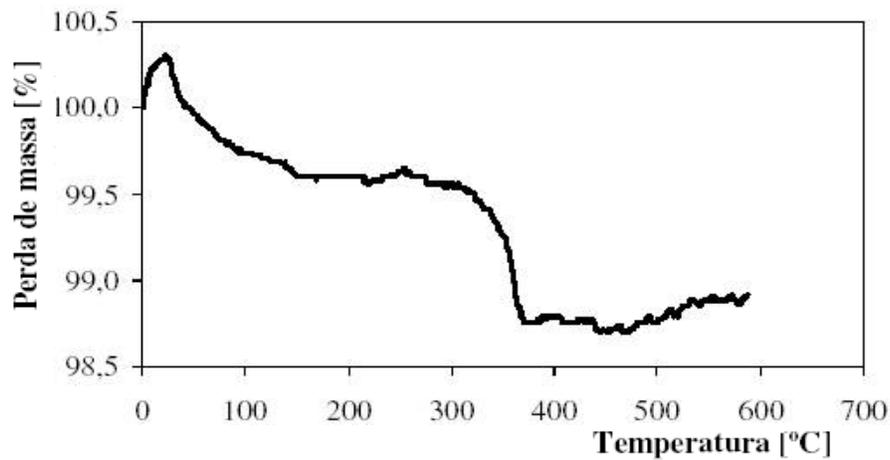


Figura 4.3: Análise termogravimétrica do cimento Portland

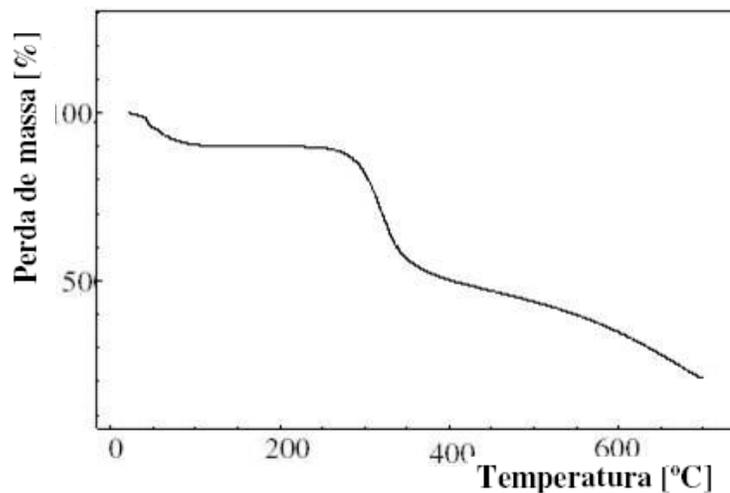


Figura 4.4: Análise termogravimétrica da quitosana em pó

4.3 – Formulação das pastas:

Testes preliminares mostraram que pastas contendo apenas cimento, água e suspensão de quitosana não poderiam ser empregadas na indústria do petróleo, pois apresentaram viscosidade elevada e as que tinham maior quantidade de quitosana não misturaram. As pastas apropriadas para cimentação e operações de poços de petróleo apresentam baixa viscosidade, não gelificam quando estáticas, são bombeáveis, permanecem fluidas no processo de injeção e endurecem rapidamente ao término da operação, têm baixa perda de filtrado, não apresentam água livre ou decantação de sólidos.

Foram realizados vários testes iniciais de preparo para observar o aspecto da pasta. Observou-se que a formulação contendo 2,00 M deixava a pasta mais viscosa, de difícil mistura. A viscosidade da solução ocorre devido a uma maior adição de quitosana e extensão da cadeia polimérica. Então foi aumentada a concentração de dispersante na pasta, observando seu comportamento, pois não pode ser adicionado aditivo em excesso. O excesso de aditivo dispersante compromete as propriedades da pasta, pois pode causar excessivo retardo da pega e incorporação de grande quantidade de ar.

O aditivo dispersante da classe II apresentou uma melhor eficiência na pasta em relação ao aditivo da classe I, pois se conseguiu aumentar a concentração e a quantidade de quitosana diluída adicionada na pasta em 50 %. Para se ter uma melhor comparação das pastas foram fixados a concentração para cada classe de aditivos e a densidade em 15,6 lb/gal. O que diferenciava as pastas era a concentração de quitosana presente em cada solução. Com isso, pôde-se observar melhor a atuação da quitosana na pasta cimentícia. Na solução 0,25 M foi adicionado menos quitosana do que na solução 2,00 M, as formulações estão descritas no item 3.2..

Os aditivos dispersantes da classe I à base de lignossulfonato atuam por repulsão eletrostática, proporcionando o aumento da fluidez e redução da demanda de água. No entanto, os aditivos dispersantes da classe II à base de policarboxilatos, além de agirem por repulsão eletrostática, promovem uma repulsão estérica que é produzida pela presença de uma longa cadeia lateral ligada em vários pontos na cadeia central do polímero. Este processo produz forte efeito dispersante, pois o

impedimento do entrelaçamento das cadeias laterais de diferentes moléculas de aditivos cria uma capa de adsorção de grande volume que impede a aproximação das partículas de cimento (figura 4.5). (HARTMANN, 2003)

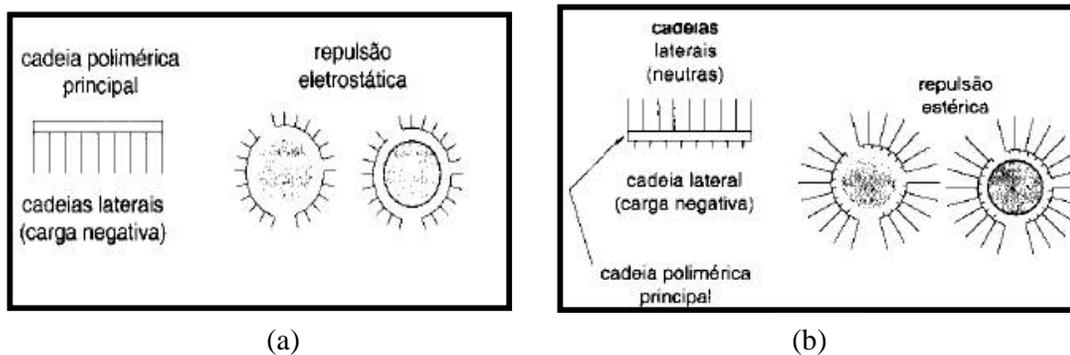


Figura 4.5: (a) Mecanismo de repulsão eletrostática para dispersante à base de lignossulfonato; (b) Mecanismo de repulsão estérica para dispersante à base de policarboxilato

4.4 – Preparo da pasta

As pastas foram preparadas de acordo com as normas API da indústria de petróleo, seguindo toda seqüência e tempo de preparo (item 3.6). As formulações 3 e 5, precisaram de mais 3 minutos de mistura, em uma rotação baixa, após o preparo convencional, para que a pasta ficasse mais fluida e mais homogênea. Estas formulações possuem uma maior concentração de quitosana em sua composição.

4.4.1- Interação sinérgica entre aditivos e quitosana

4.4.1.1 - Aditivos classe I (composição - item 3.4)

Ao preparar a pasta, notou-se uma interação química da quitosana com os aditivos da classe I. Então, foi feita uma interação direta de cada aditivo com a quitosana diluída. O antiespumante à base de álcool não apresentou visualmente nenhuma mudança representativa. O dispersante à base de lignossulfonato apresentou reação direta com a quitosana, pois ao entrarem em contato, imediatamente as cadeias poliméricas da suspensão de quitosana se retraíram virando um filme plástico e sólido (figura 4.6).

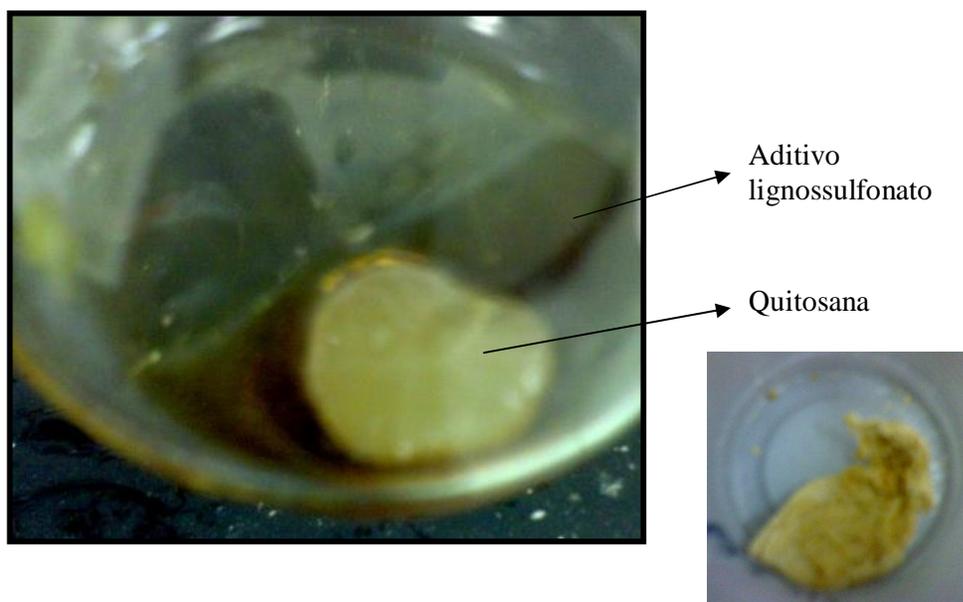


Figura 4.6: Reação direta entre o aditivo dispersante à base de lignossulfonato e a solução de quitosana

Provavelmente, este efeito de retração da quitosana influencia suas cadeias mudando sua estrutura química. Não ocorre dispersão do material, as cadeias se fecham impossibilitando a formação de uma solução homogênea. O aditivo lignossulfonato apresenta íons negativos e permite redução de água da mistura de

8% a 12% (AÏTCIN, 1998) Como a solução de quitosana é formada em sua maior parte por líquido e cargas positivas, a suspensão de quitosana ao entrar em contato com o lignossulfonato perde parte do líquido presente na solução.

A fácil mudança na estrutura da quitosana ocorre devido à presença de grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas. Então, por simples experiência, foram misturados em um erlemeyer os aditivos da classe I juntamente com a quitosana, sem proporções definidas. Obtiveram-se esferas de tamanhos desordenados de quitosana (figura 4.7) em meio à mistura, mostrando mais uma vez que ocorre interação entre esses aditivos quando misturados de forma direta. No entanto, os resultados comprovam que no interior da pasta de cimento a reação ocorre de forma diferente. O preparo da água de mistura diminui o processo reativo entre os aditivos e a quitosana e a presença do cimento na pasta também minimiza a reação entre eles. O controlador de filtrado à base de carboximetilcelulose não apresentou interação direta com a quitosana.

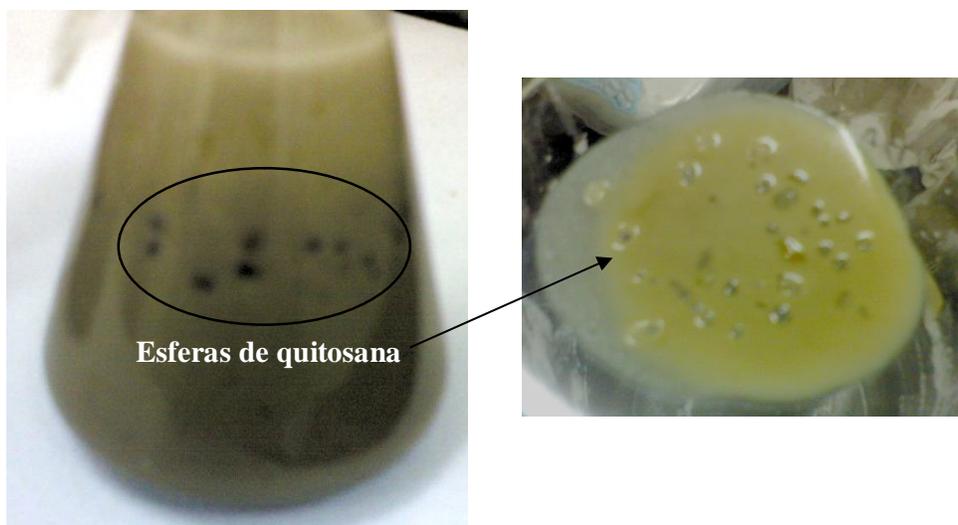


Figura 4.7: Esferas de quitosana em meio à mistura de aditivos

4.4.1.2 – Aditivos classe II (composição - item 3.4)

Com os aditivos da classe II, que são quimicamente diferentes dos apresentados na classe I, a quitosana não teve reação direta. Não ocorreu a retração da cadeia. A quitosana apresentou-se dispersa ao ser colocada em contato com estes aditivos. No entanto, apenas o antiespumante à base de silicone apresentou-se mais gelatinoso ao interagir com a quitosana líquida (figura 4.8).



Figura 4.8: Interação quitosana e aditivo à base de silicone

4.4.2 – Ordem de mistura entre aditivos e quitosana na preparação da pasta

Devido à interação que a quitosana apresentou quando adicionada diretamente aos aditivos da classe I, foi realizada uma análise para verificar a influência da quitosana adicionada à pasta em diferente ordem de mistura. Foram feitos ensaios reológicos, determinação de filtrado, avaliação da estabilidade, resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA) e resistência mecânica. Estes são os testes básicos para avaliar as condições da pasta e verificar sua aplicação em poços de petróleo. Nos testes, a temperatura usada foi de 52°C.

4.4.2.1 – Aditivos da classe I e quitosana

A quitosana foi adicionada na preparação da água de mistura, antes da adição do dispersante, após a adição do dispersante e no final da mistura após a adição do cimento.

No preparo da água de mistura pôde-se observar que ao se adicionar a suspensão de quitosana antes do dispersante, ocorre uma reação na mistura como se a cadeia química da quitosana estivesse sendo separada (figura 4.9 (a)). Por outro lado, nota-se que a água de mistura adquire um aspecto leitoso ao se adicionar a quitosana após o dispersante (figura 4.9 (b)). Com isso, pode-se dizer que as cadeias da quitosana são aparentemente afetadas estando em proximidade com este aditivo, pois visualmente a viscosidade da pasta diminui. A quitosana ao ser adicionada após o cimento apresenta comportamento normal, viscosificando a pasta.

Essa interação entre estes dois compostos deve ser de natureza eletrocinética, pois a quitosana possui ligações poliméricas do tipo $\beta - (1 \rightarrow 4)$ do sacarídeo 2 - amino - 2 - deoxi - d - glicose, promovendo cargas positivas provenientes de grupos amino e o lignossulfonato apresenta cargas negativas. Isso proporciona uma reação entre eles que provavelmente interfere na cadeia polimérica da quitosana.

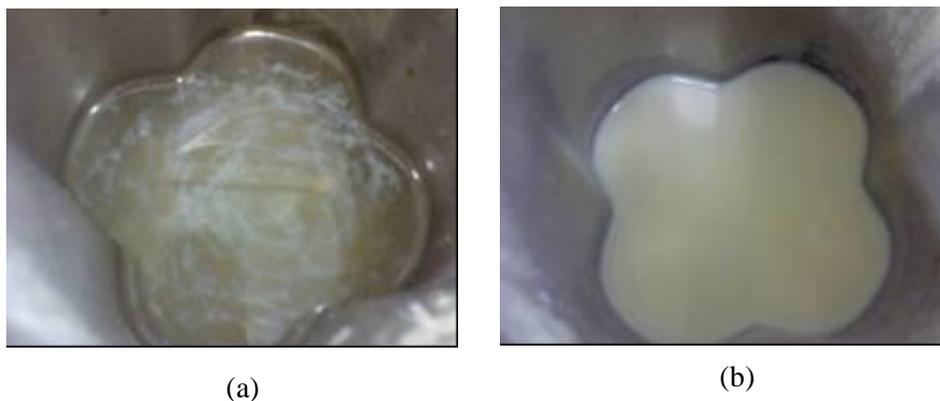
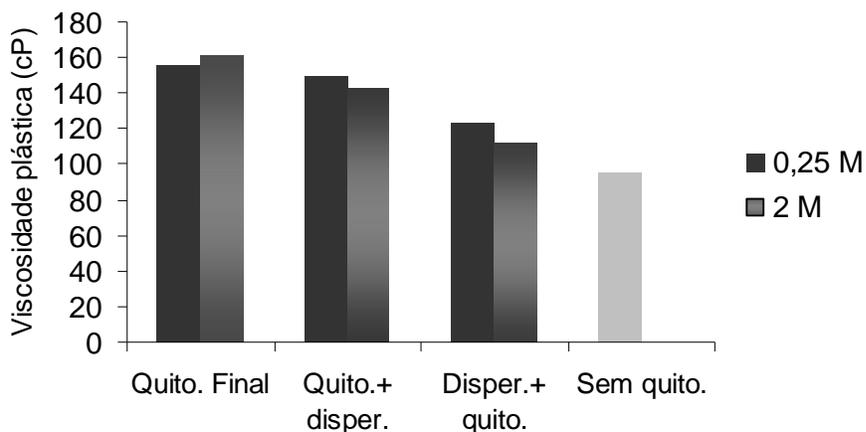


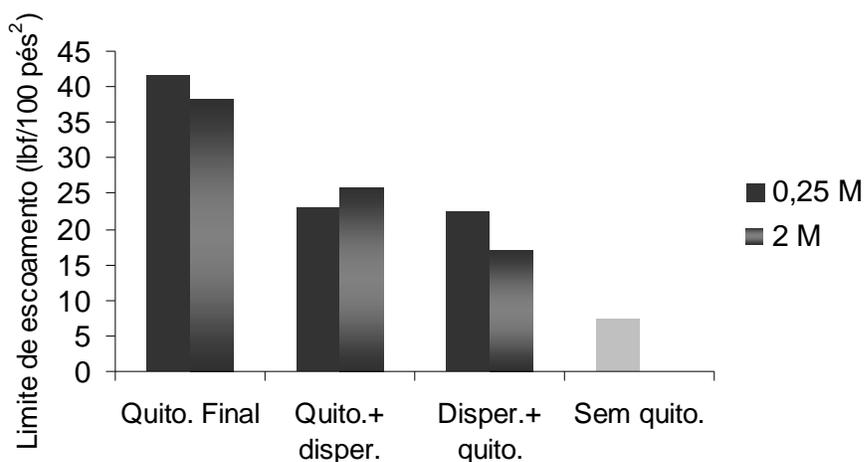
Figura 4.9: (a) Reação após a adição do aditivo dispersante à água de mistura contendo quitosana; (b) reação após a adição da quitosana à água de mistura contendo dispersante.

O resultado do ensaio reológico mostra que a ordem da adição influencia na reologia da pasta. Observa-se na figura 4.10 que quando a quitosana é adicionada após o cimento, esta apresenta uma viscosidade plástica elevada em comparação aos resultados apresentados quando a adição é feita na água de mistura. A viscosidade plástica chega a diminuir 14 %. Isso pode ser decorrente da reação direta da quitosana com o dispersante à base de lignossulfonato, mostrando provavelmente uma quebra da cadeia polimérica e a perda da sua viscosidade.

Observa-se também que a pasta sem quitosana apresenta viscosidade muito baixa. Ao adicionar quitosana na pasta a viscosidade plástica aumenta 51% na concentração 0,25 M e 54 % na de 2,00 M. Para o limite de escoamento o aumento médio é em torno de 100%. Isso indica que as pastas, que apresentam comportamento tixotrópico, ao serem aditivadas com biopolímeros apresentam aumento na viscosidade devido à extensão da cadeia polimérica presente em suspensão na solução.



(a)



(b)

Figura 4.10: Viscosidade plástica (a) e limite de escoamento (b) de pastas com variação na ordem de mistura.

A pasta ao receber pressão e temperatura elevadas, passa a perder mais rapidamente a parte líquida presente em seu interior e a interação entre o lignossulfonato e a suspensão de quitosana pode comprometer sua característica hidrofílica devido a uma possível desestruturação das cadeias poliméricas. Pode-se observar na figura 4.11 um aumento considerável na desidratação da pasta ao se adicionar a quitosana junto ao aditivo à base de lignossulfonato. Observa-se também que a pasta com maior concentração de quitosana é a que apresenta maior influência nessa interação com o aditivo dispersante.

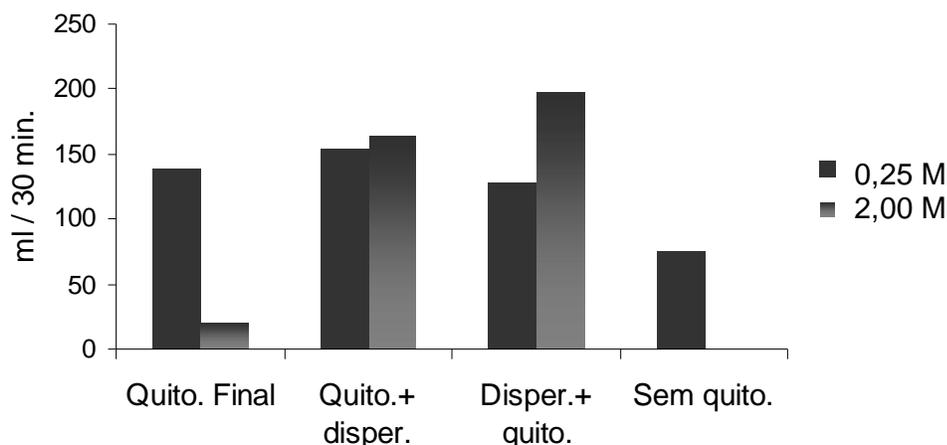


Figura 4.11: Volume de filtrado na pasta com variação na ordem de mistura

No entanto, apesar da quebra ou desordenação das cadeias poliméricas, a análise de estabilidade da pasta não apresentou decantação de materiais sólidos e a medida da densidade do topo e da base do corpo de prova apresentaram valores próximos. Isso indica que não houve a concentração de materiais no corpo da amostra.

De acordo com a literatura, o biopolímero ao ser adicionado ao cimento Portland proporciona uma melhor resistência ao material. Então, na figura 4.12, como era de se esperar, a pasta base apresenta resistência mecânica inferior em relação às outras pastas contendo quitosana. Observa-se também que a pasta que apresenta adição da quitosana no final do preparo, desenvolve sua resistência mecânica gradativamente. O que não acontece quando a adição da quitosana é feita juntamente ao dispersante. Provavelmente, a interação entre os dois aditivos deve ter influência na hidratação da pasta ao longo da cura.

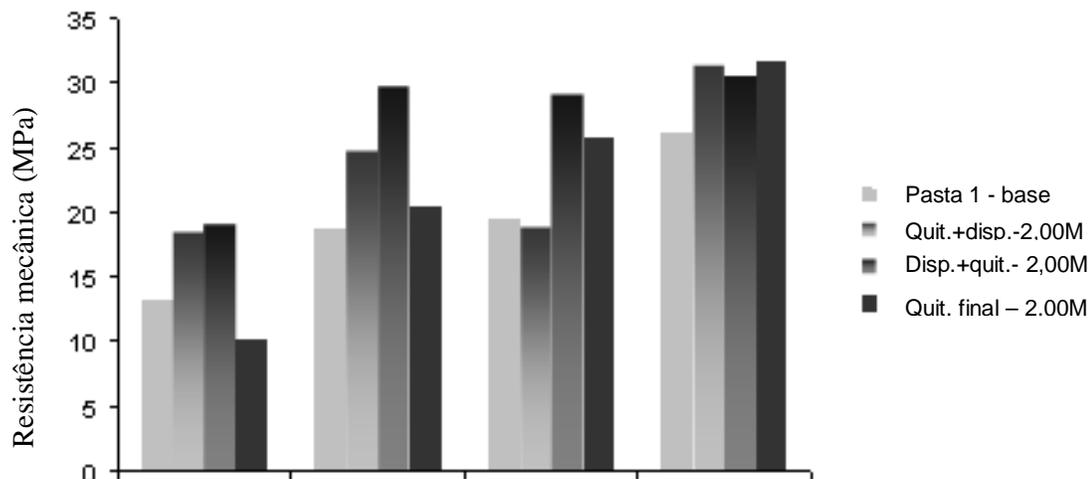
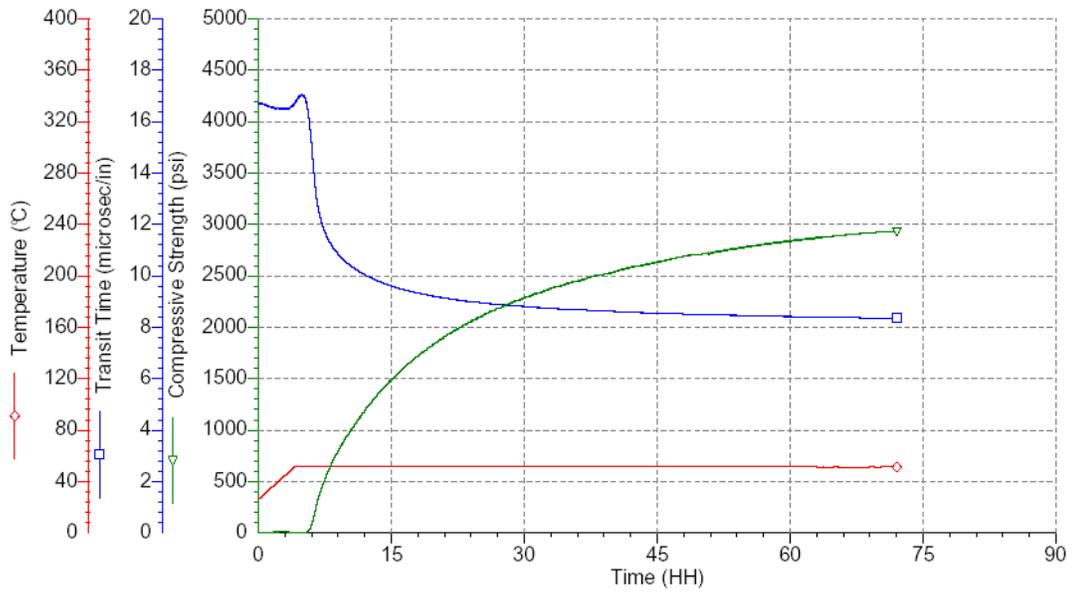


Figura 4.12: Resistência mecânica das pastas com variação na ordem de mistura

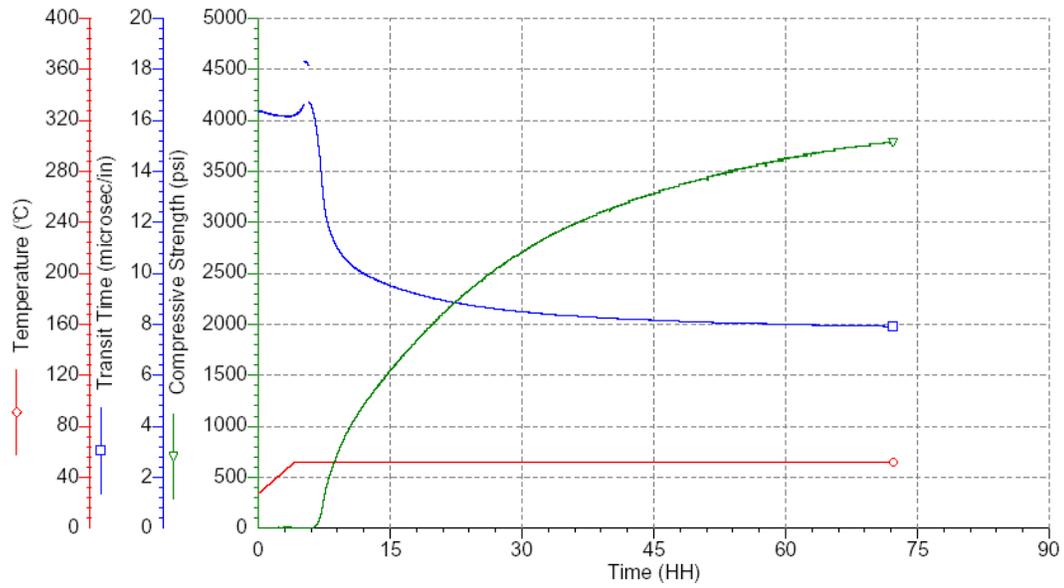
O teste de resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA) representa as condições do poço, pois a pasta é curada sob temperatura e pressão. Neste teste usou-se 52°C e pressão 11,03 MPa para um poço de 800 m e gradiente geotérmico de 1,7 F/100pés. Observa-se a ocorrência de um aumento gradativo na resistência das pastas com a quitosana sendo adicionada no final do preparo. No entanto, a pasta que teve a adição da quitosana junto ao aditivo dispersante apresentou resistências menores e retardou a pega inicial (figura 4.13 e tabela 4.2).

Tabela 4.2 – UCA das pastas com variação na ordem de mistura

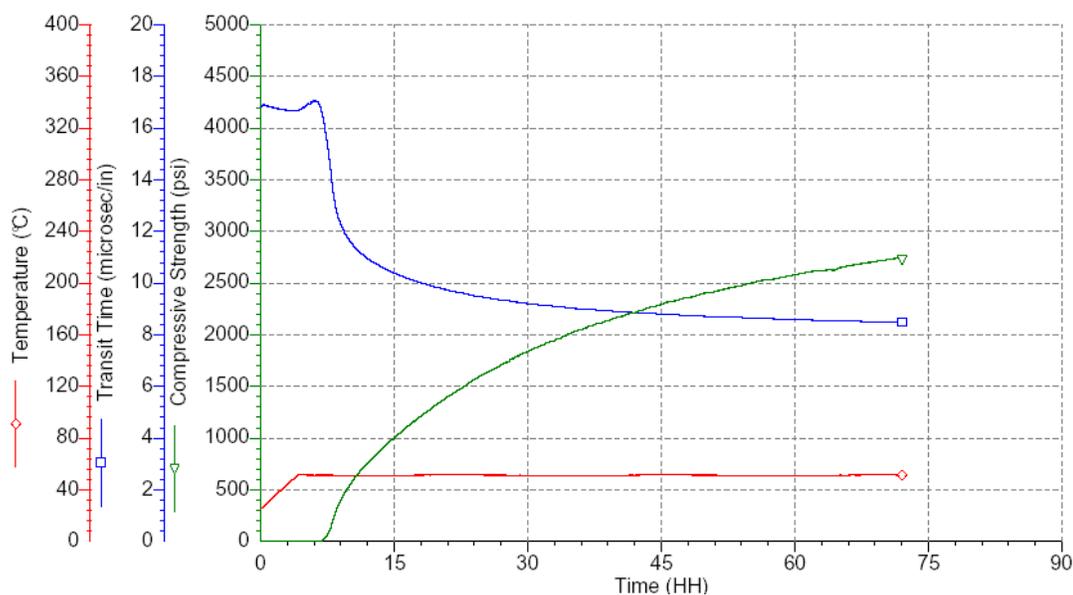
Pastas	Tempo de cura			
	8 h	24 h	48 h	72 h
Pasta 1	4,32 MPa	14,20 MPa	18,53 MPa	20,19 MPa
2,00 M Quit. final	3,34 MPa	16,10 MPa	23,22 MPa	26,09 MPa
2,00 M Disp. + quit.	1,20 MPa	10,80 MPa	16,29 MPa	18,79 MPa



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13: resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA): (a) pasta referência; (b) Pasta 2,00 M com quitosana final; (c) Pasta 2,00M com disper. + quitosana

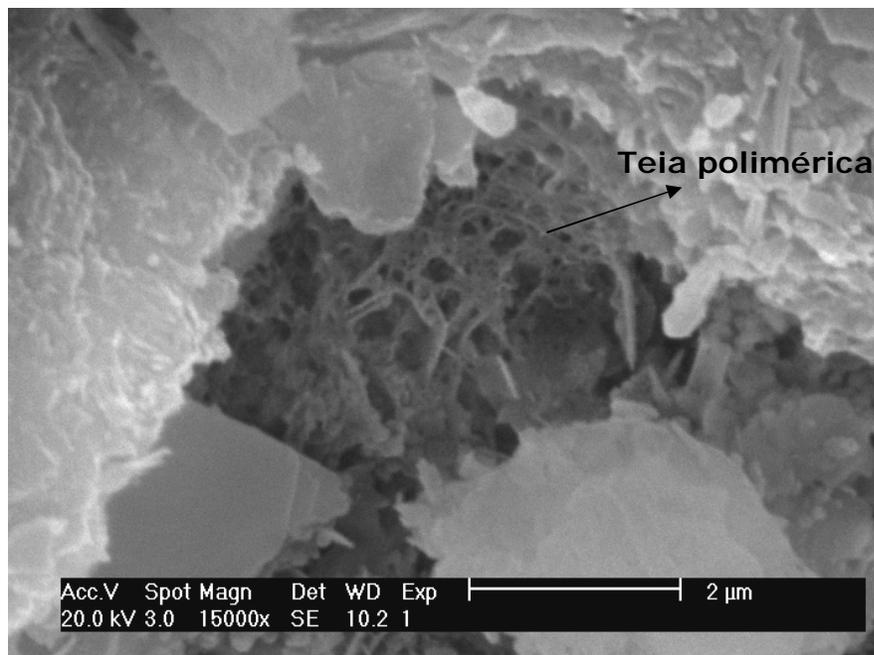
4.5 – Caracterização das pastas de cimento

Para o preparo das pastas e a realização dos testes, adicionou-se a suspensão de quitosana no final do preparo, logo após a adição do cimento. Essa escolha foi de acordo com os resultados dos testes apresentados no item 4.4.2.1, onde a adição da suspensão de quitosana na água de mistura não apresentou bons resultados em relação à sua adição no final do preparo.

4.5.1 – Microestrutura

Um dos problemas que ocorre na bainha cimentícia é a fragilidade do cimento diante de esforços mecânicos e do aumento e variação de temperatura no interior do poço, pois ocorrem fraturas comprometendo o isolamento hidráulico do

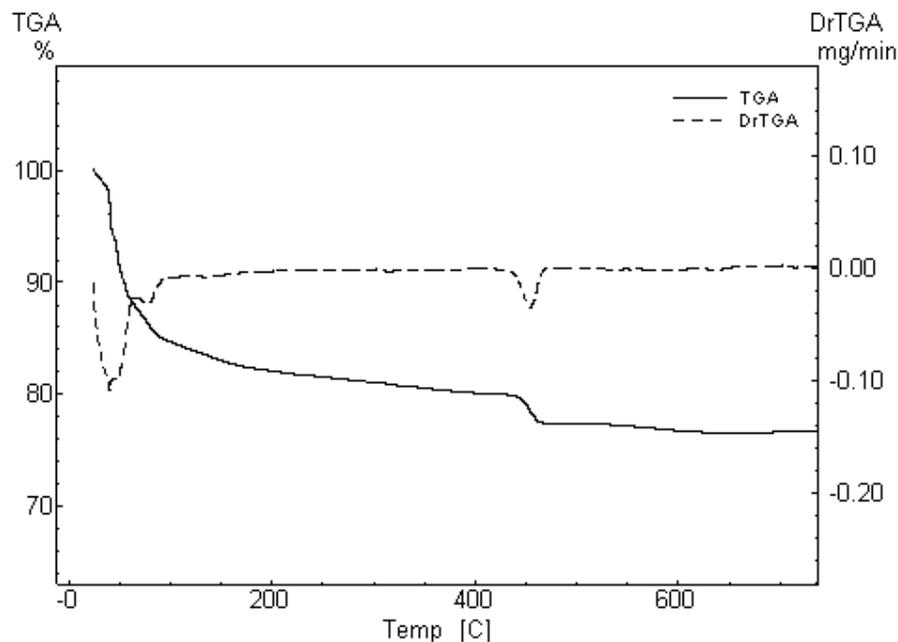
poço e sua produção. O biopolímero tem uma elevada capacidade de formar filmes poliméricos de elevada resistência.(figura 4.14). De acordo com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a quitosana desenvolveu redes poliméricas na matriz cimentícia proporcionando melhor energia de fratura da pasta depois de endurecida e evitando possíveis trincas na bainha cimentícia. É comum o uso de quitosana na produção de filmes poliméricos e os apresentados na análise microscopia se assemelham aos encontrados na literatura.



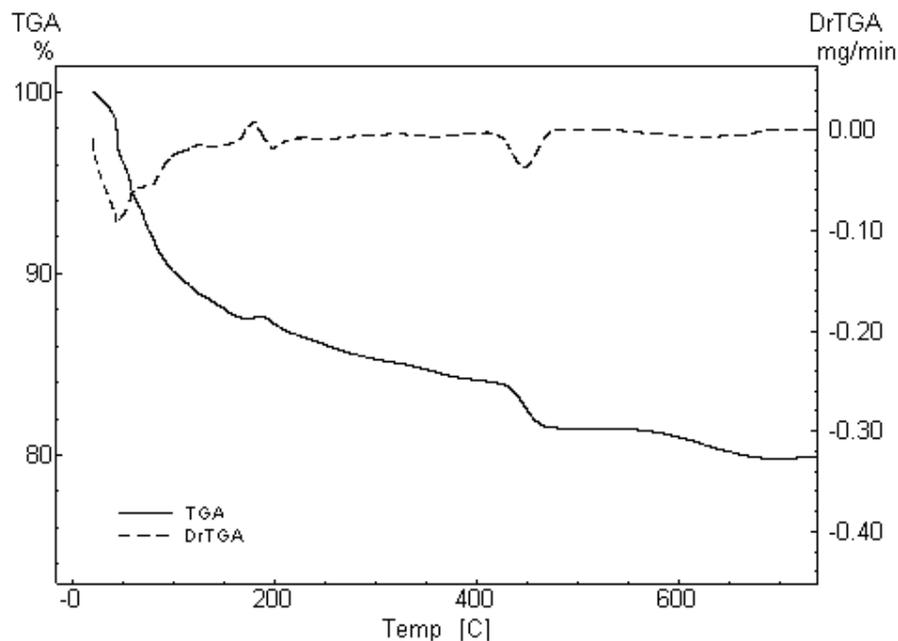
(a)

4.5.2 – Análise termogravimétrica

Foi realizada uma análise térmica da pasta de referência e da pasta cimentícia contendo quitosana, figura 4.16 (a) e 4.16 (b), respectivamente. Observou-se na pasta de referência um comportamento semelhante à análise térmica do cimento Portland pó (figura 4.3), apresentando estabilidade térmica em torno de 300 °C a 400 °C. Na pasta contendo quitosana, observa-se uma estabilidade térmica em torno de 200 °C para a quitosana e até 400 °C referente ao cimento Portland. No entanto, os resultados são considerados satisfatórios, pois a quitosana, mesmo estando junto a pasta, mantém praticamente a mesma estabilidade térmica.



(a)



(b)

Figura 4.16: (a) Análise termogravimétrica da pasta de referência e (b) análise termogravimétrica da pasta contendo suspensão de quitosana

4.5.3 – Energia de fratura

A presença da teia polimérica e sua eficiência na pasta cimentícia foi comprovada nos resultados de energia de fratura apresentados a seguir na figura 4.17. A 52°C, as pastas contendo quitosana em sua composição apresentam energia de fratura maior do que a pasta 1 (pasta de referência). A presença da rede polimérica na matriz cimentícia, possivelmente melhora a energia de fratura da pasta. A pasta 3 apresentou melhor resultado aos 28 dias e é a formulação que apresenta maior quantidade de quitosana.

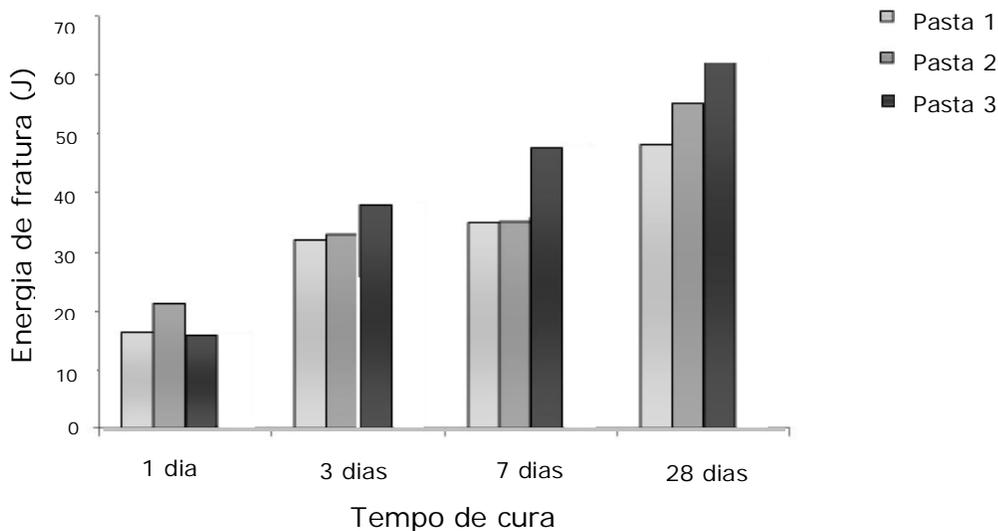


Figura 4.17: Energia de fratura para pastas a 52°C

4.6 – Pastas com aditivos classe I e quitosana variando-se a temperatura

Após comprovação da teia polimérica na matriz cimentícia, foram realizados testes variando-se a condição térmica de ensaio, em um intervalo de 31°C a 64°C, para verificar o desempenho da pasta com adição de quitosana, analisar a possível aplicação da pasta em poços de petróleo e avaliar a influência da temperatura sobre ela. Este intervalo abrange as temperaturas presentes nos principais poços da região nordeste e em diferentes profundidades. As formulações estão descritas no item 3.5.

4.6.1 – Ensaio reológico

A pasta foi preparada de acordo com os itens 3.6 e 3.7. Baseado nos resultados obtidos quanto à ordem de mistura, a quitosana foi adicionada no final do preparo da pasta, junto ao cimento. Sabe-se que a pasta aplicada em poços de petróleo deve apresentar baixa viscosidade e oferecer boas condições de bombeabilidade.

No entanto, pode-se observar na figura 4.18, que as pastas contendo quitosana apresentam viscosidade plástica maior do que a pasta base, pois o biopolímero apresenta propriedade viscosificante. Como já era esperado, o aumento da temperatura diminui a viscosidade, pois a pasta se torna mais fluida com o afastamento das cadeias químicas.

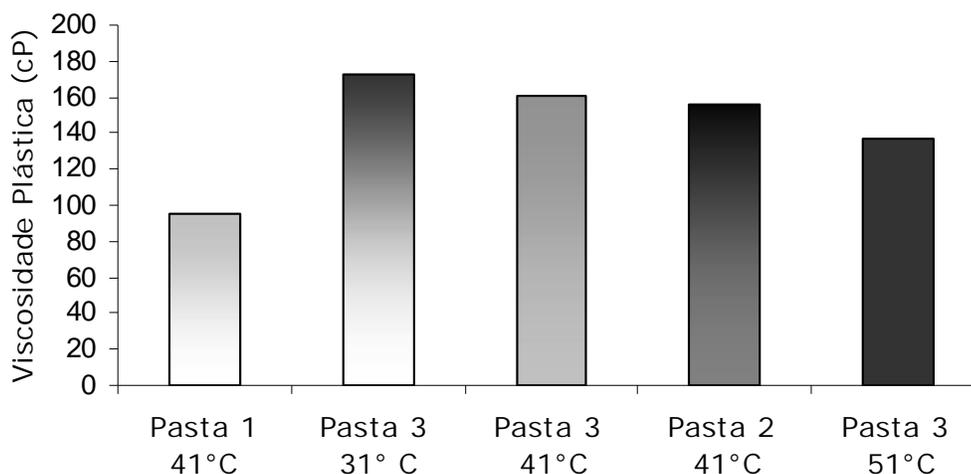


Figura 4.18: Ensaio reológico da pasta com variação térmica (31°C – 51°C)

4.6.2 – Determinação do filtrado

A quitosana é um polímero hidrofílico. A predominância de grupos amina, caracterizada por ligações covalentes NH em sua estrutura química, auxilia na organização de moléculas de água ao redor da cadeia polimérica. Além disso, a presença de grupos acetamida reforça a característica hidrofílica do polímero. No entanto, quando a quitosana é adicionada à pasta cimentícia, ocorre uma atração molecular entre as cadeias do polímero com carga positiva e as partículas de cimento com cargas negativas. Com isso, a água presente na pasta passa com mais facilidade através das moléculas. Isto provavelmente ocorre com as pastas cimentícias durante o ensaio de perda de filtrado, caso não haja um aditivo controlador de filtrado na formulação. Observa-se na figura 4.19, que na pasta ensaiada a 31°C, o aditivo controlador de filtrado não interage completamente, diminuindo sua atuação e aumentando a perda de água. A 41°C apresentam valores de filtrado mais baixos. Observa-se que a pasta 3 à 41 °C apresentou um valor muito baixo de filtrado, devido a uma eficiente interação entre o biopolímero em maior concentração e o controlador de filtrado na temperatura apresentada. A 51°C, a pasta aquece e o aumento da fluidez abre as cadeias facilitando a passagem da água.

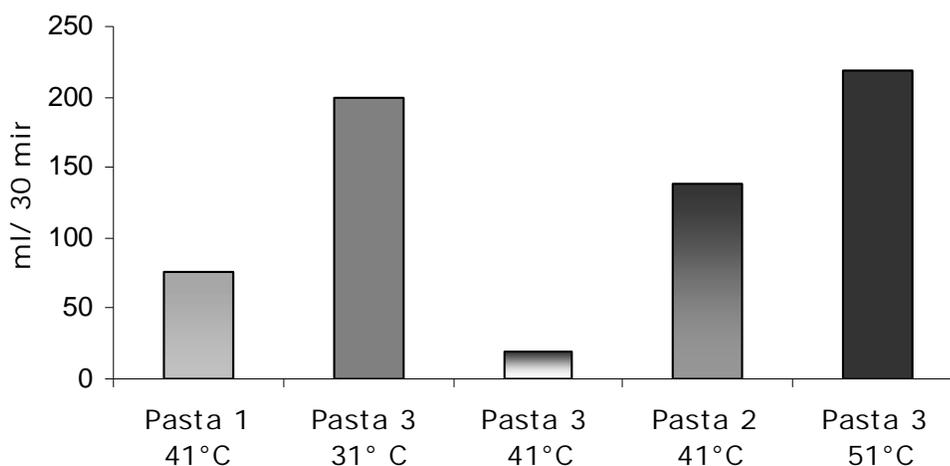
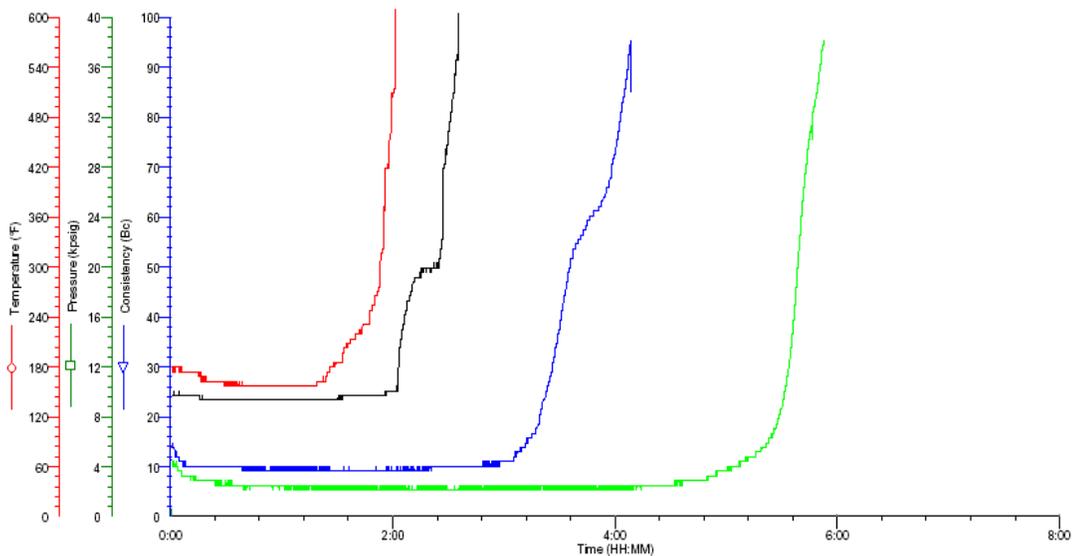


Figura 4.19: Determinação de filtrado para pastas com variação térmica (31°C – 51°C)

4.6.3 – Bombeabilidade da pasta

É importante analisar o período de bombeabilidade da pasta, pois é durante esse período de tempo que a pasta preenche o espaço anular entre a formação e o revestimento. Uma pasta que não seja bombeável ou que o tempo de pega seja incompatível com a profundidade do poço, não pode ser usada para cimentação de poço de petróleo. Os resultados obtidos, figura 4.20, mostram que a quitosana tem efeito retardador na pasta e sua interferência nos produtos de hidratação do cimento prolonga sua trabalhabilidade. Observa-se que a pasta com quitosana quando mantida em circulação apresenta um maior tempo de plasticidade e o tempo entre o início de pega e fim é curto. A bombeabilidade das pastas encontra-se em torno de 5 a 6 h. O aumento da temperatura acelera o início da pega e a diminuição prolonga. Esse resultado é interessante para poços profundos, onde são necessários tempos de bombeabilidade mais longos.



- Pasta 2 – 51°C (Bombeável: 2:07h; Pega: 2:16h)
- Pasta 3 – 51°C (Bombeável: 2:30h; Pega: 2:54h)
- Pasta 3 – 41°C (Bombeável: 4:00h; Pega: 4:40h)
- Pasta 5 – 41°C (Bombeável: 6:19h; Pega: 6:35h)

Figura 4.20 – Bombeabilidade das pastas de cimento com variação de temperatura

4.6.4 – Avaliação da estabilidade

Foram analisadas a pasta 3, a pasta 2 e a pasta 1. Observou-se que a maior diferença de peso específico entre as seções foi menor que 0,5 lb/gal e praticamente nenhum rebaixamento do topo foi constatado em pastas curadas a 52°C (figura 4.21). No entanto, as pastas apresentaram-se estáveis.



Figura 4.21: Corpos de prova de estabilidade sem apresentar rebaixamento

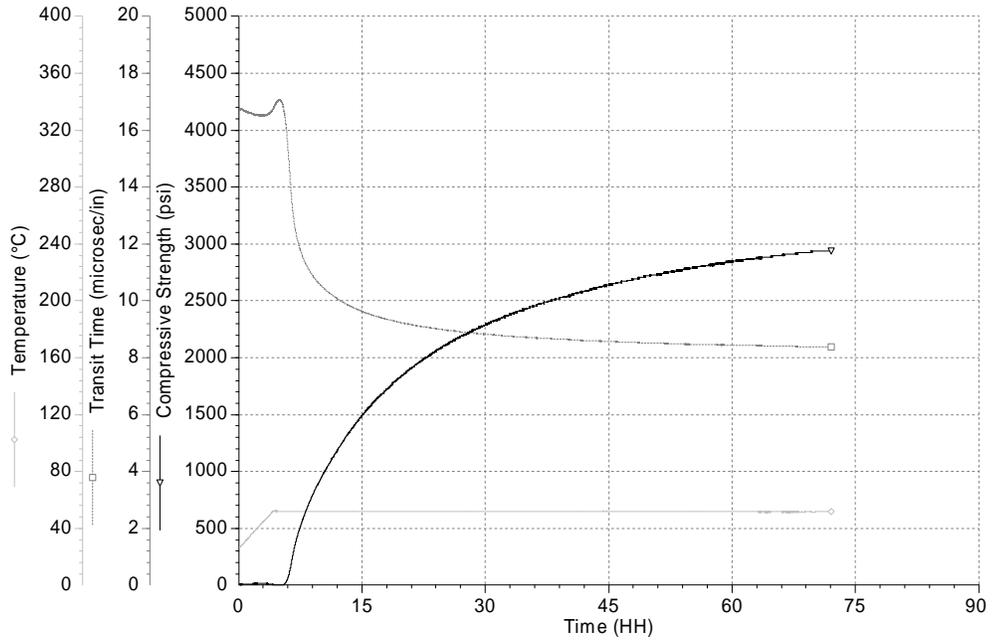
4.6.5 – Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)

Análises ultra-sonográficas foram realizadas para avaliar o processo de endurecimento das pastas de cimento contendo suspensão de quitosana e analisar seu comportamento quanto à variação térmica (figura 4.22). Pode-se observar na tabela 4.3, que as pastas contendo quitosana desenvolvem maior resistência em relação à pasta de referência (pasta 1).

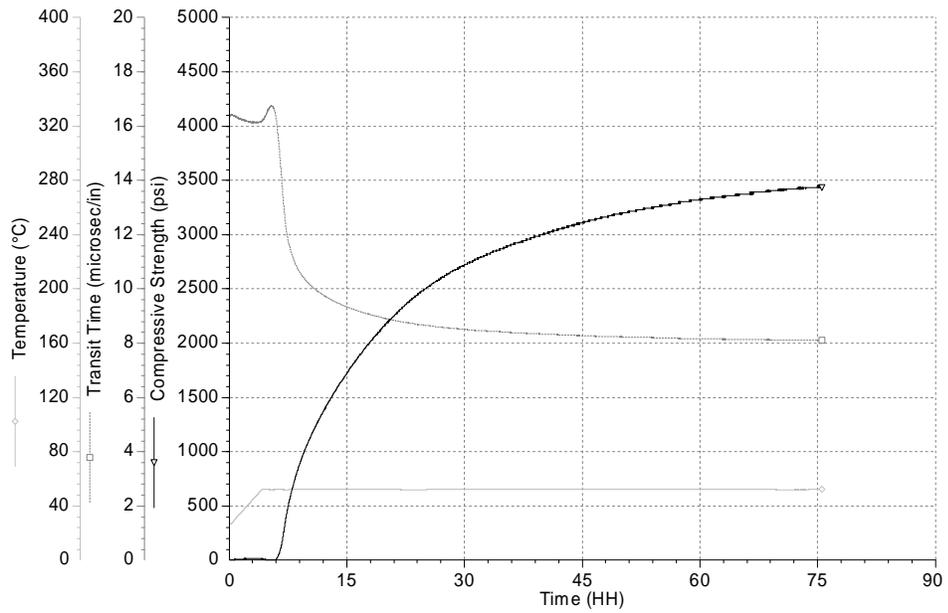
Tabela 4.3: Resistência mecânica pelo método ultrassônico para pastas com variação térmica

Pasta	Tempo de cura			
	8 h	24 h	48 h	72 h
1 – 52°C	4.33 MPa	14.19 MPa	18.53 MPa	20.18 MPa
2 – 52°C	4.55 MPa	16.86 MPa	21.73 MPa	23.53 MPa
3 – 52°C	3.34 MPa	16.09 MPa	23.22 MPa	26.08 MPa
3 – 42°C	0 MPa	16.10 MPa	24.28 MPa	27.18 MPa
3 – 64°C	7.40 MPa	17.48 MPa	20.22 MPa	20.75 MPa

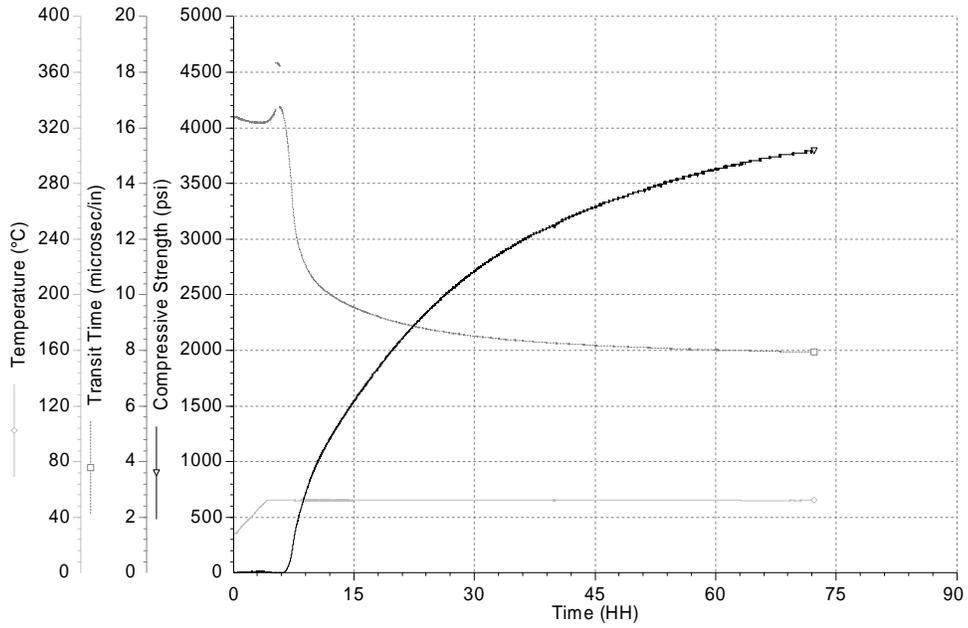
Os resultados revelaram que o processo de endurecimento da pasta contendo quitosana é mais lento do que o da amostra de referência, provavelmente porque o gel polimérico reveste as partículas de cimento retardando sua hidratação. Este comportamento é particularmente interessante para poços profundos, onde longos períodos de bombeamento no estado fresco são obrigatórios. Após 48h, a resistência teve maior aumento para a pasta 3, que apresenta maior concentração de quitosana. Ao diminuir a temperatura, a pasta demorou a ganhar resistência, com 72h apresentou uma resistência maior do que as outras formulações. Com o aumento da temperatura para 64°C, a pasta apresentou boa resistência inicial, mas após 48h seu ganho de resistência foi mínimo. No entanto, os resultados apresentam instabilidade da pasta para temperaturas elevadas. As condições térmicas deste teste se assemelham a um poço de petróleo, pois a pasta é curada sob temperatura e pressão.



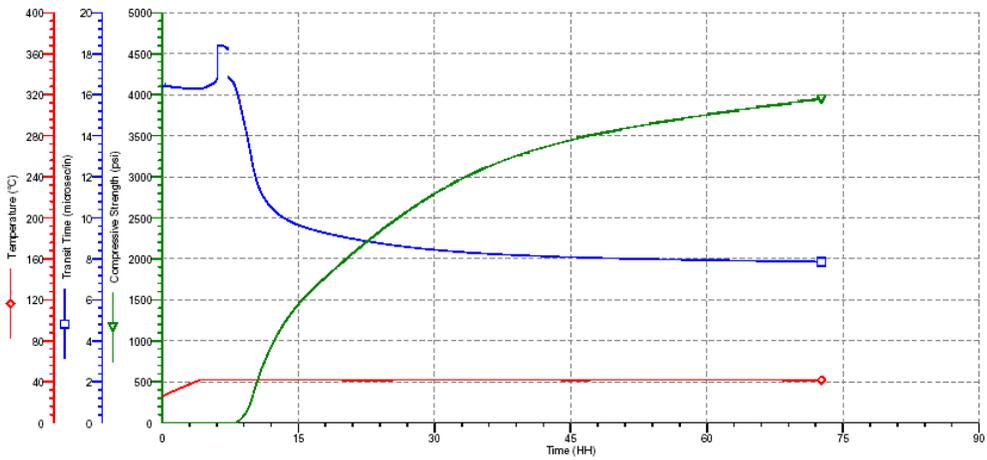
(a)



(b)



(c)



(d)

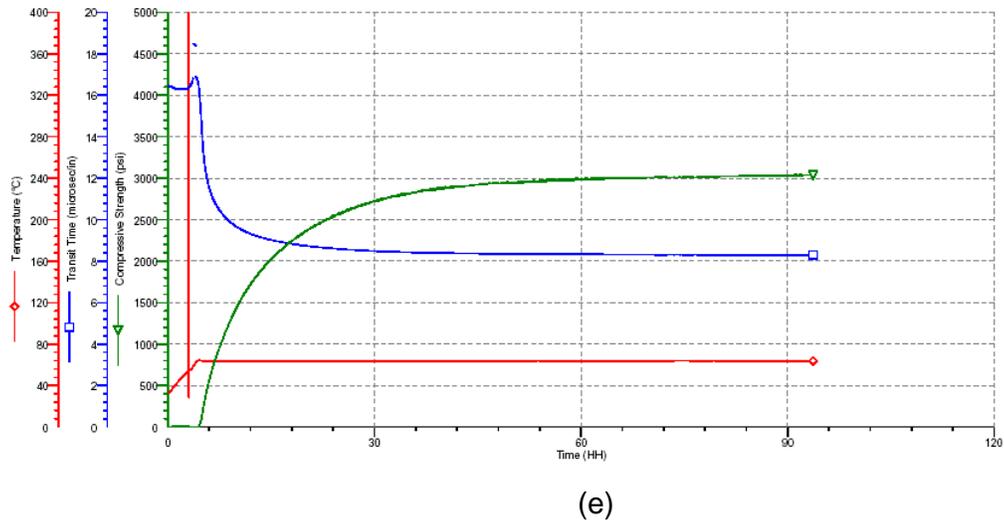


Figura 4.22: Resistência à compressão pelo método ultrassônico. (a) Pasta 1 – 52°C; (b) Pasta 2 – 52°C; (c) Pasta 3 – 52°C; (d) Pasta 3 – 42°C; (e) Pasta 3 – 64°C.

4.6.6 – Resistência mecânica:

Observa-se (figura 4.23) que ao aumentar a temperatura, a energia de fratura e a resistência mecânica (figura 4.24) diminuem. Isto provavelmente está relacionado à influência que a temperatura tem na pasta cimentícia, pois a partir de 60°C a etringita torna-se instável, interferindo nas propriedades da pasta. Apesar da quitosana melhorar as propriedades da pasta de cimento, ela não tem influência em todas as reações que ocorrem na hidratação do cimento Portland em função da temperatura que diminui a resistência.

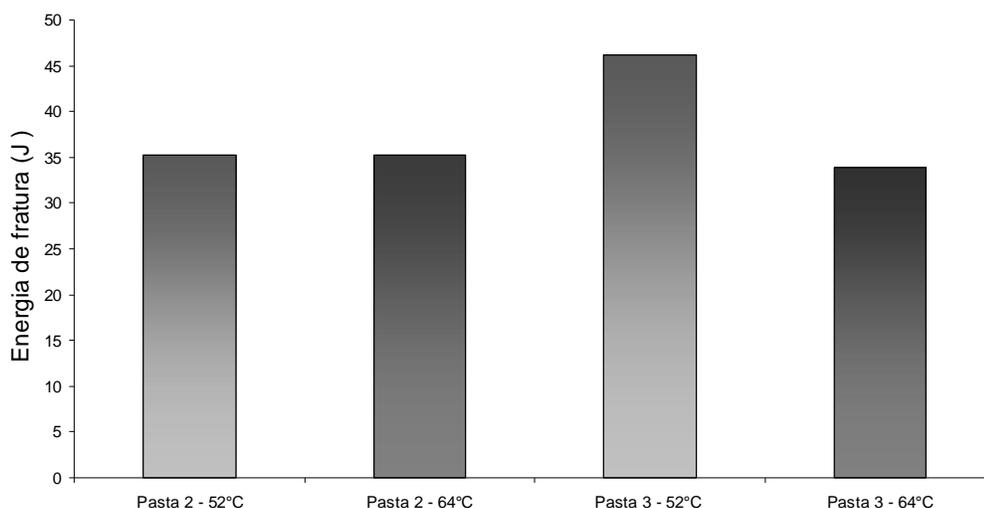


Figura 4.23: Energia de fratura com aumento de temperatura (7 dias de cura)

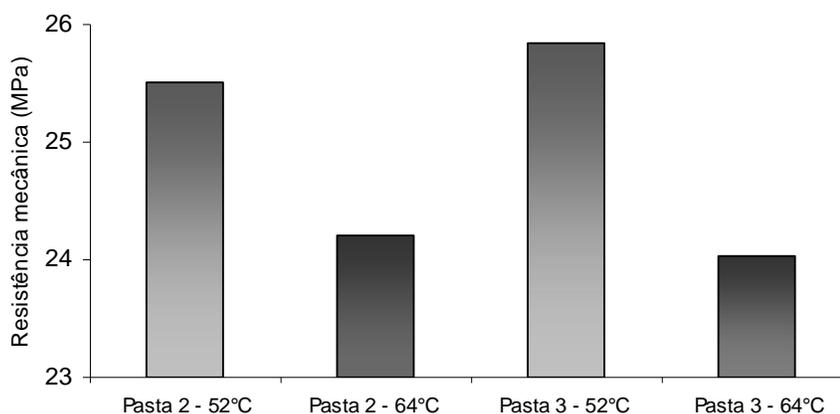
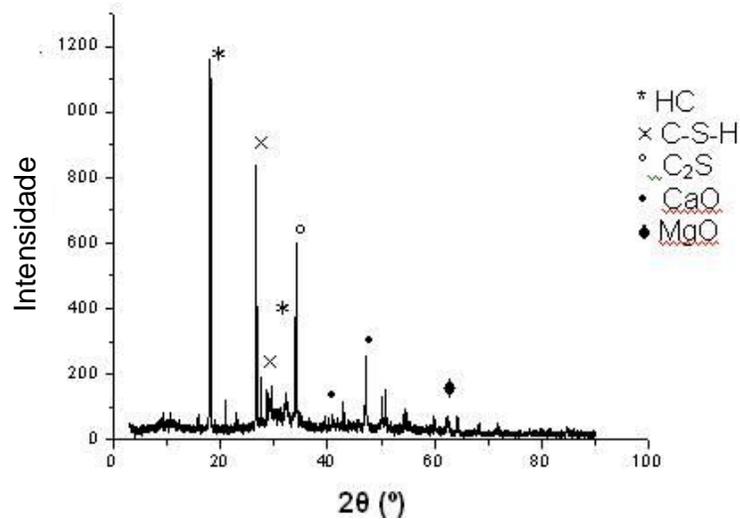


Figura 4.24: Resistência mecânica com aumento de temperatura (7 dias de cura)

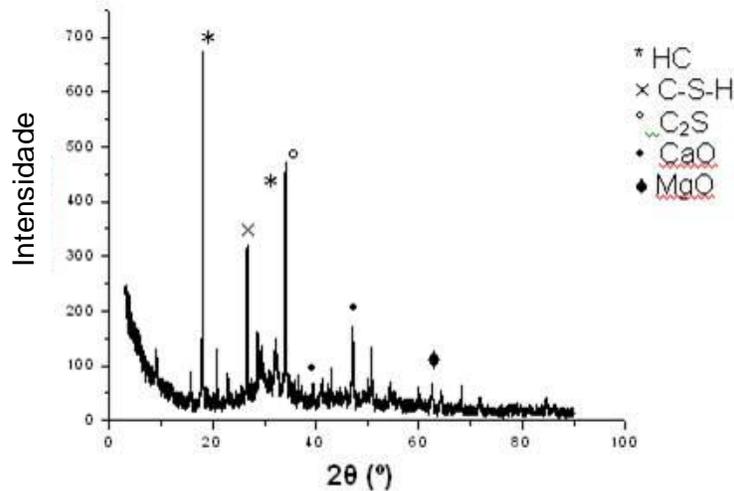
4.6.7 – Difração de raios X

Foi realizada uma difração de raios X na pasta aditivada com quitosana e curada por 7 dias (figura 4.25) para verificar a formação dos componentes de hidratação. A figura 4.25 (a), referente à pasta 1, mostra a presença de hidróxido de cálcio (HC), C-S-H e C₂S desenvolvidos durante a hidratação do cimento. A adição da quitosana na pasta figura 4.25 (b), apresentou uma fase amorfa juntamente com a redução relativa da intensidade dos picos correspondentes aos produtos da reação

de hidratação. Considerando-se que ambas as amostras analisadas por DRX foram curadas durante o mesmo período e mesmas condições térmicas. No entanto, estes resultados sugerem que a presença de quitosana aprisiona os íons cálcio, retardando as reações de hidratação. O efeito de retardamento imposto pela quitosana depende da composição do cimento e desempenha um papel importante, principalmente em cimentos com baixo teor de C_3A .



(a)



(b)

Figura 4.25: Difração de raios X (a) pasta de referência, (b) pasta contendo quitosana

4.6.8 – Porosidade

A quitosana ocupa vazios na microestrutura da pasta de cimento endurecido, ancorando grãos de cimento anidro. Isso diminui a permeabilidade da pasta endurecida, conseqüentemente diminuindo a percolação de fluidos. Assim, quantidades limitadas de Ca^{+2} estão disponíveis para reagir em compósitos de quitosana. De fato, a quitosana em solução afeta a reação de hidratação do C_3S , visto que há semelhança em compósitos de cimento Portland com látex. Este processo é baseado na interação entre os grupos amina ($-\text{NH}_2$) da quitosana, com cálcio livre (Ca^{+2}) obtidos a partir da reação entre C_3S e gesso. Outra conseqüência desse processo é que somente o gel C-S-H continua a partir desta reação a reduzir a porosidade do compósito (Tabela 4.4), que explica ainda a diminuição de poros de pastas compósitas em comparação com Portland simples. Observa-se nos resultados que a pasta 3, apresentou melhor resultado.

Tabela 4.4: Porosidade de pastas com quitosana e cimento Potland

Pasta	Volume de poro (cm^3)	Porosidade (%)
Pasta 1	5.14	7.02
Pasta 2	4.54	6.14
Pasta 3	1.99	2.58

4.7 – Pastas com aditivos classe II

4.7.1 – Ensaio reológicos

As pastas 4 e 5 foram preparadas de acordo com os itens 3.6 e 3.7. A solução de quitosana foi adicionada no final do preparo da pasta, junto com o cimento. Os aditivos usados classe II apresentam bases químicas diferentes dos aditivos classe I e exercem reações diferenciadas na pasta cimentícia. Devido à elevada viscosidade da pasta contendo quitosana, figura 4.26, apenas uma formulação com suspensão

de quitosana foi desenvolvida. Outras formulações foram desenvolvidas, mas apresentaram elevada viscosidade.



Figura 4.26: Pasta com alta viscosidade – aditivo classe II e quitosana 2,00 M

Observa-se na figura 4.27 a elevada viscosidade da pasta aditivada com quitosana. Além do biopolímero, outro fator que contribui para o aumento da viscosidade é o antiespumante à base de silicone. Foi observado um aumento na viscosidade ao se usar aditivo a base de silicone. No entanto, o aditivo a base de álcool se desenvolveu melhor na pasta e não aumentou tanto a viscosidade. A figura 4.28 compara a pasta com aditivo à base de álcool e à base de silicone. Observa-se uma elevada diferença que terá influência na pasta.

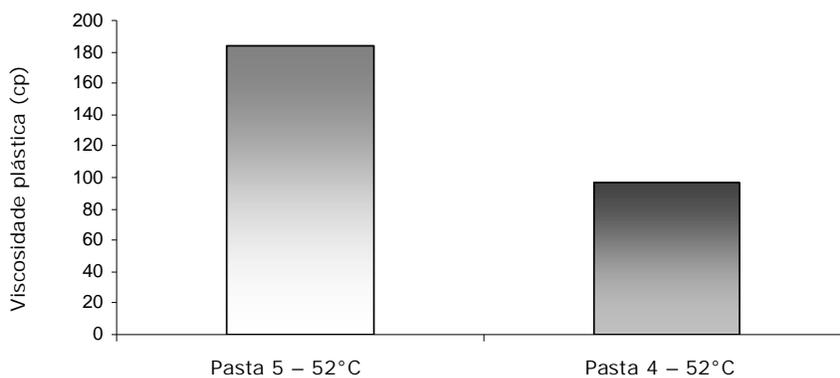


Figura 4.27: Viscosidade plástica da pasta

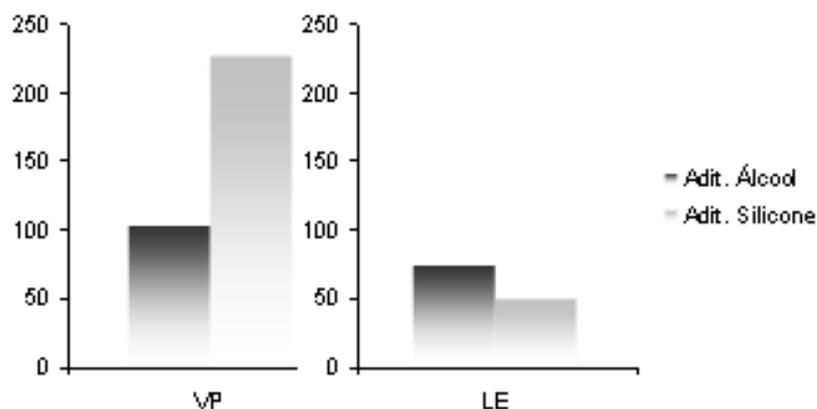


Figura 4.28: Viscosidade plástica e limite de escoamento de pasta com aditivo a base de álcool e silicone

4.7.2 – Determinação de filtrado

Foi adicionado à pasta um controlador de filtrado à base de polímero. A interação química deste aditivo com a quitosana não apresentou nenhum problema. Notou-se uma maior eficiência deste em relação ao carboximetilcelulose da classe I. Na figura 4.29, após o teste de filtrado, notou-se a formação de um reboco gelatinoso, (figura 4.30). Para poços de petróleo, a formação de reboco pode ser negativa, pois as pastas de cimento podem perder água para a formação adjacente através da filtração das zonas permeáveis de maneira estática ou dinâmica. Essa quantidade de água perdida pode originar invasões na formação produtora de óleo e conseqüentes danos à mesma, além de causar endurecimento prematuro do reboco de cimento que é formado após a desidratação (BENSTED, 1993). Rebocos muito espessos podem causar a formação de nós no interior do tubo de revestimento durante uma operação de 'squeeze', prejudicando o bombeio da pasta.

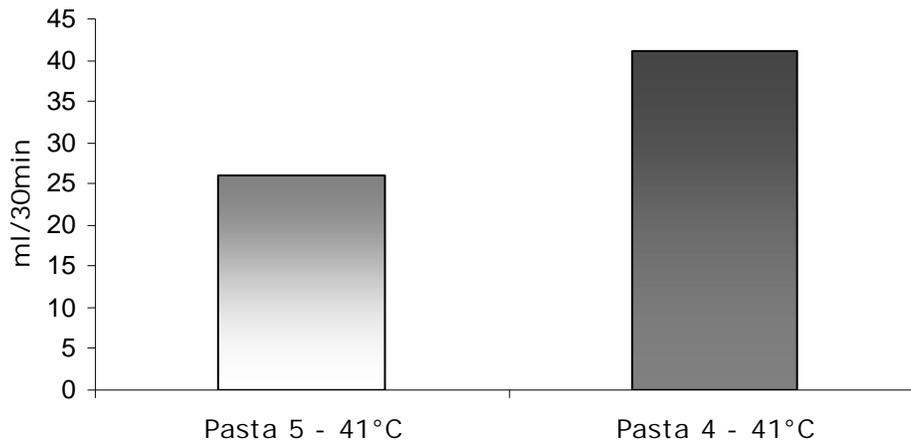


Figura 4.29: Filtrado da pasta de referência e da pasta aditivada com quitosana



Figura 4.30: Filtrado com formação de reboco

4.7.3 – Avaliação da estabilidade

Foi observado nos testes de estabilidade um rebaixamento da pasta base e a formação de um líquido viscoso preenchendo o espaço formado. Provavelmente esse fluido é resultante de algum componente da pasta que não reagiu ou que está em excesso na formulação e que à medida que a pasta vai desenvolvendo sua pega, o elemento formado vai sendo expulso causando o rebaixamento. A tabela 4.5

apresenta a análise química do líquido excedente. Observa-se que o CaO e o K₂O que não reagiram na pasta estão sendo liberados. No entanto, não se conhece o causador deste problema. Provavelmente seja uma formação de sal orgânico, pois grupos acetatos sofrem hidrólise alcalina e interação com íons Ca⁺² das pastas para formar um sal orgânico. No entanto, esse fenômeno ocorre ao adicionar na formulação aditivo a base de silicone. A figura 4.31, mostra o rebaixamento existente.

Tabela 4.5 – Análise química do material excedente

Componente	%
CaO	44,52
K ₂ O	37,54
SO ₃	13,20
Fe ₂ O ₃	4,35
CuO	0,18
Rb ₂ O	0,18

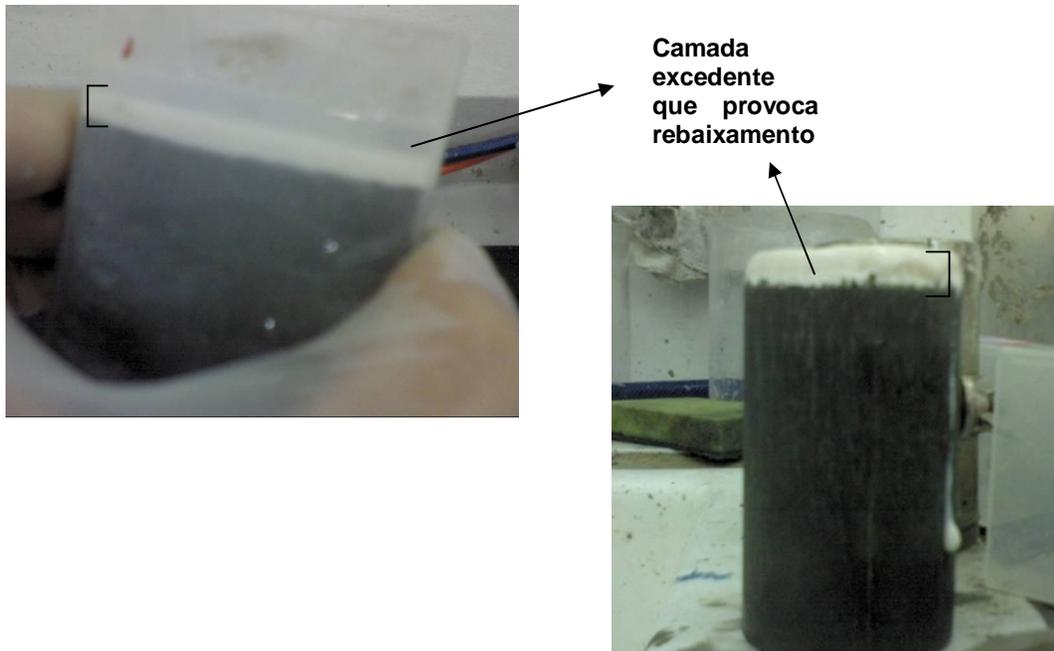


Figura 4.31: Camada externa do material que provoca rebaixamento em corpos de prova

A pasta foi considerada instável devido ao rebaixamento excessivo do topo da pasta, maior que 5 mm. A figura 4.32, mostra o corpo de prova do teste de estabilidade, com pastas poliméricas aditivadas com aditivos classe I e aditivos classe II. A pasta base apresenta o mesmo problema de forma mais intensa. De certa forma, a pasta com quitosana minimiza essa liberação do composto não reagente.



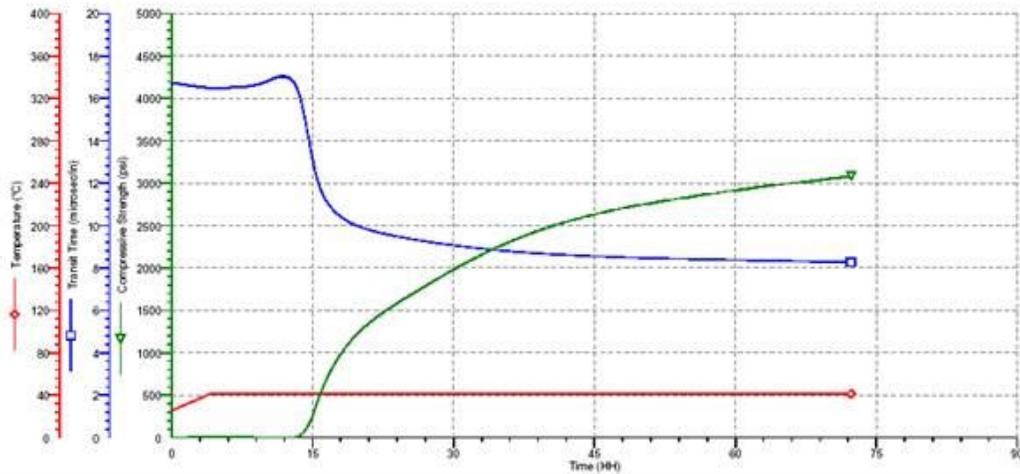
Figura 4.32: Pastas poliméricas com aditivos classe I e aditivos classe II

4.7.4 – Resistência a compressão pelo método ultrassônico (UCA)

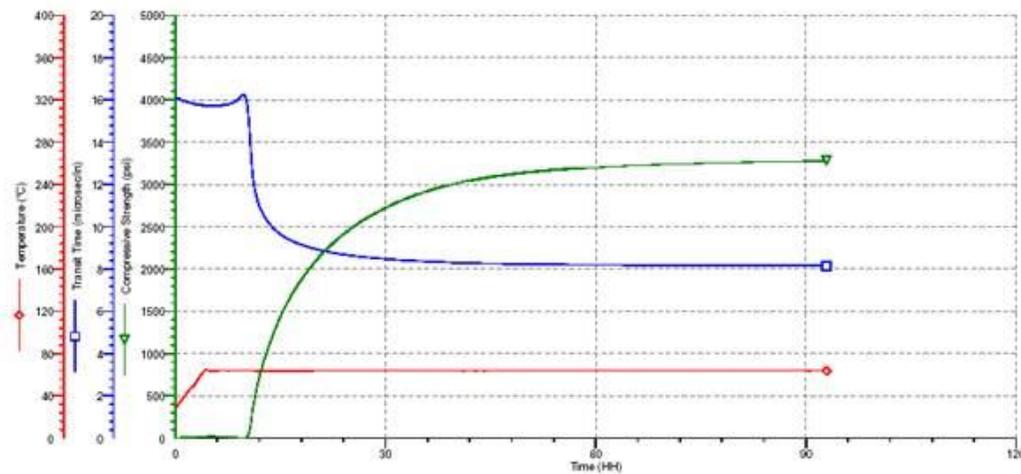
Observa-se na tabela 4.6 e figura 4.33, que os resultados apresentados foram semelhantes entre si, independente da temperatura. No entanto, a resistência aumentou ao elevar a temperatura. Comportamento diferente se comparado aos resultados da tabela 4.3. A liberação de CaO devido a não reação entre os componentes da pasta, deve aumentar a porcentagem de sílica na composição e isso provavelmente estabiliza a pasta quando submetida a temperaturas acima de 60°C.

Tabela 4.6: Resistência mecânica pelo método ultrassônico para pastas com aditivos classe

II				
Tempo de cura				
Pasta	8 h	24 h	48 h	72 h
5 – 42°C	0,03MPa	10,9MPa	18,60 MPa	21,17 MPa
5 - 52°C	0,04 MPa	14,72 MPa	18,92 MPa	20,82 MPa
5 – 64°C	0,07 MPa	16,65 MPa	21,47 MPa	22,34 MPa



(a)



(b)

Figura 4.33: Resistência à compressão pelo método ultrassônico. (a) Pasta 5 – 42°C; (b) Pasta 5 – 64°C.

4.8 – Poços de petróleo com temperatura elevada

Um dos principais fatores que afetam a bainha cimentícia dos poços de petróleo é a temperatura. A temperatura no interior do poço depende da profundidade e dos processos usados para recuperação do óleo, que incluem injeção de vapor. Quando o cimento é exposto a uma temperatura acima de 110°C, sua estrutura química passa por transformações importantes que fragilizam e reduzem sua resistência. Para incrementar a atividade pozolânica e modificar a trajetória do processo natural de conversão, transformando o C-S-H, na temperatura de 120°C, em tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que apresenta baixa permeabilidade e alta resistência à compressão, é adicionado 40% de sílica à pasta. A adição de *sílica flour* à pasta contendo quitosana foi feita para verificar sua eficiência. Não houve problema quanto à compatibilidade da sílica com a suspensão de quitosana quando adicionadas a pasta. Os corpos de prova foram curados a 52°C por 7 dias e inseridos na câmara de cura por 3 dias a 230°C.

Observa-se na figura 4.34 que os corpos de prova sem a adição de sílica foram deteriorados e os que apresentavam sílica em sua composição resistiram.



Figura 4.34: Corpos de prova expostos a temperatura de 203°C

Foi medida a resistência mecânica dos corpos de prova (figura 4.35) para analisar o quanto de resistência foi perdido por cada formulação.

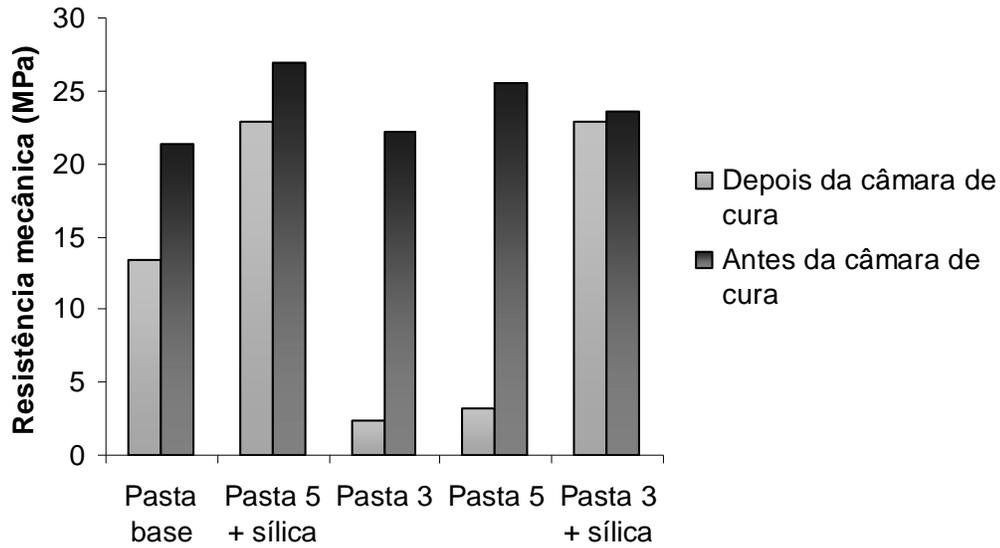
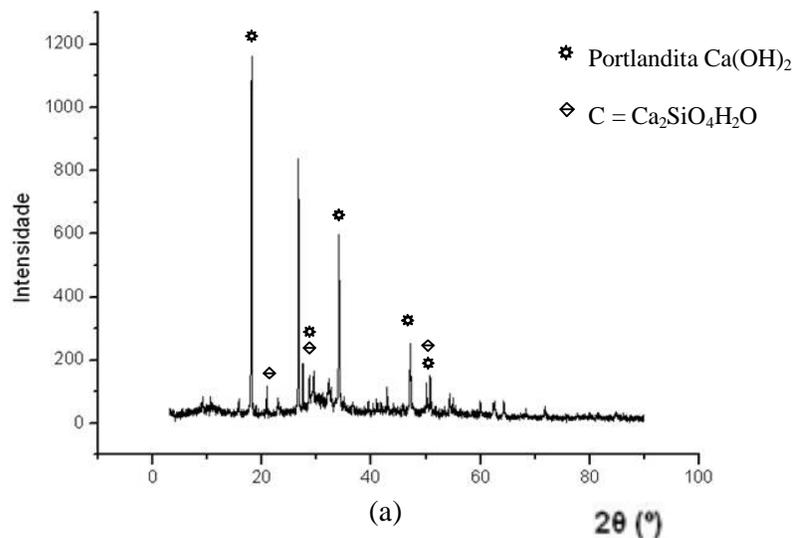
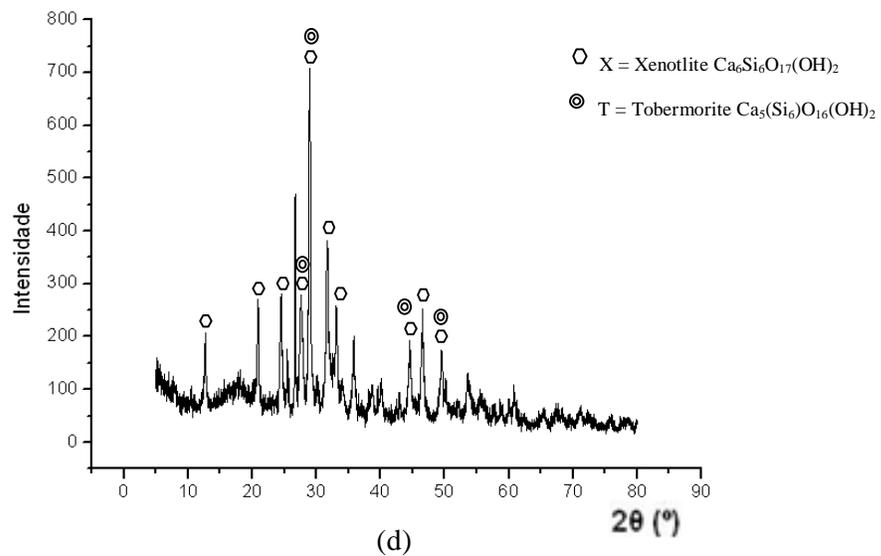
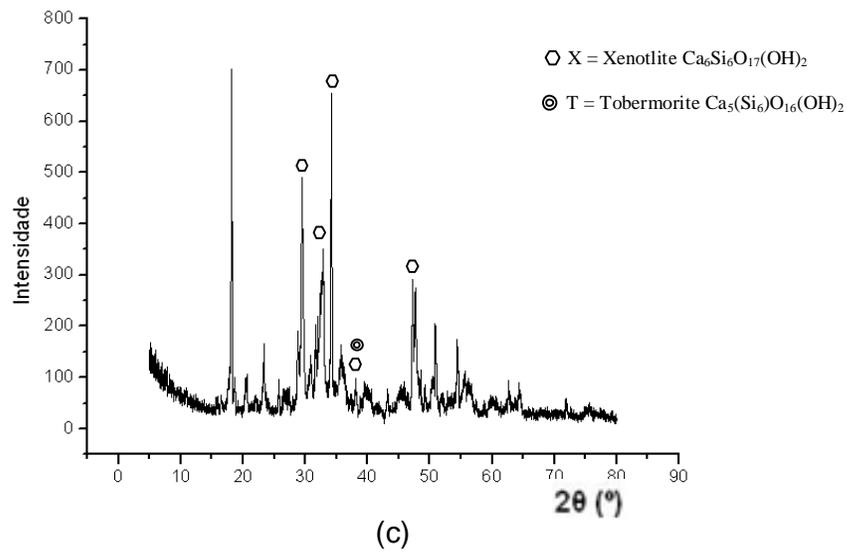
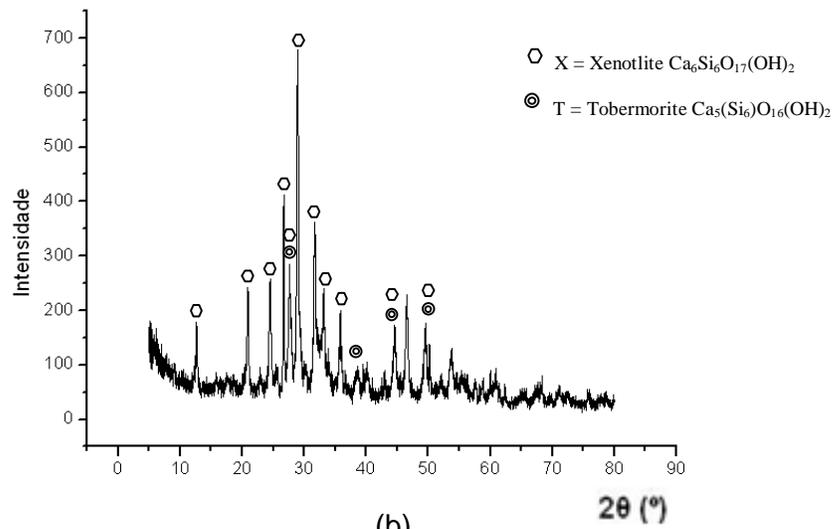


Figura 4.35: Resistência mecânica antes e depois da câmara de cura

Observa-se que houve grande redução na resistência mecânica de pastas sem a adição de sílica. A pasta 3 com adição de sílica praticamente manteve a resistência mecânica de antes do teste. Esse resultado obtido é favorável, pois provavelmente as pastas apresentam aplicação em poços com elevada temperatura.

Foi feita análise por difração de raios X das amostras (figura 4.36) e analisadas quanto à formação dos compostos químicos.





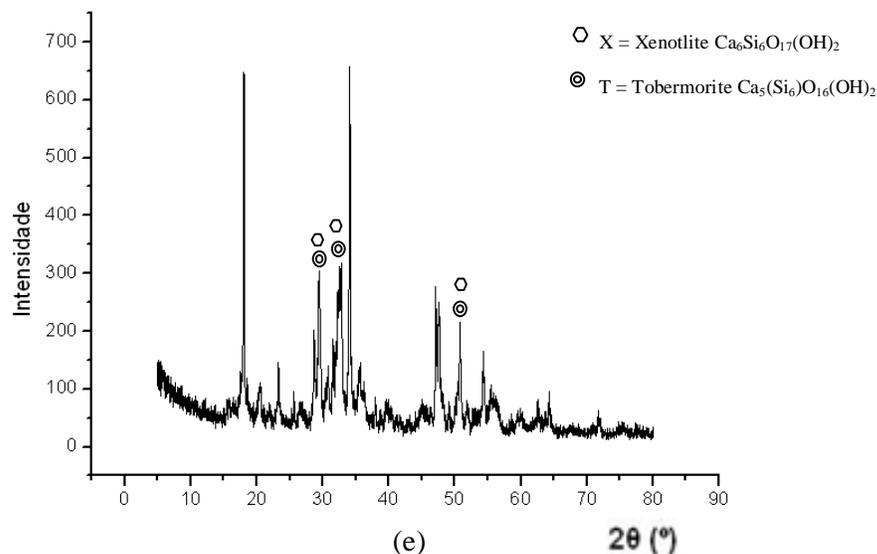
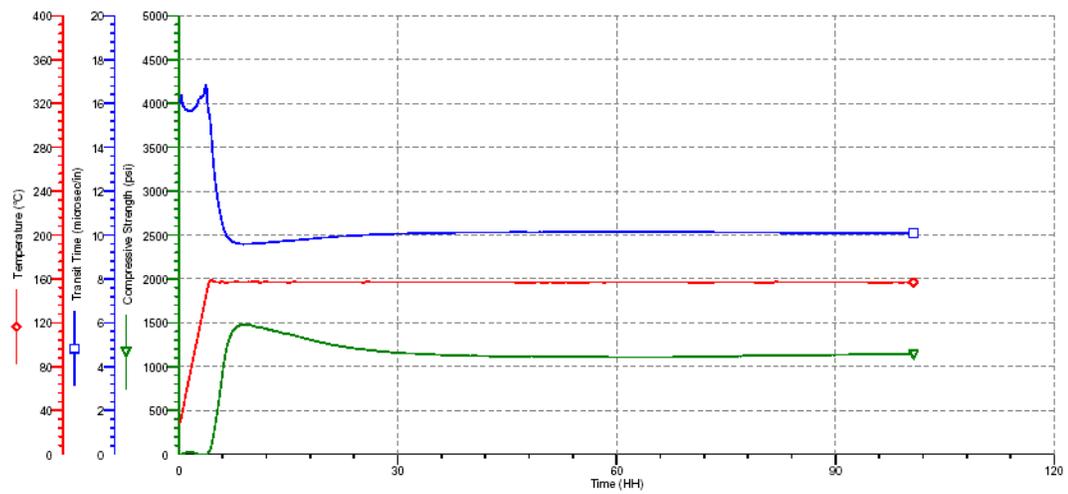


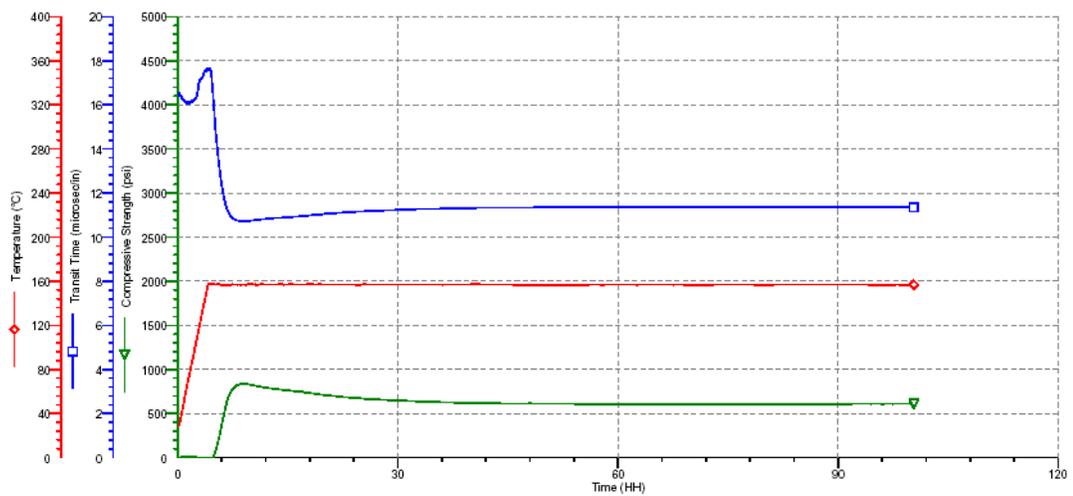
Figura 4.36: Difração de raio X (a) pasta base; (b) Pasta 5 + 40% sílica; (c) Pasta 3; (d) Pasta 5; (e) Pasta 3 + 40% sílica

Verifica-se uma mudança nos produtos hidratados. Com a adição de sílica na pasta, novas fases foram formadas, como a xonotlita e a kichoalite, evitando a retrogressão. O uso de materiais pozolânicos à base de sílica reduz a relação cálcio/sílica em aproximadamente 1,5 ou menos, diminuindo a formação das fases ricas em cálcio e aumentando a resistência à compressão. Observa-se na figura 4.36 (b) que os principais produtos hidratados formados são silicatos de cálcio hidratado do tipo xonotlita e tobermorita. Estes são silicatos hidratados, formados apenas quando a relação de óxido de cálcio/ dióxido de silício (CaO/SiO_2) da pasta anidra é igual ou inferior a 1,0 e a temperatura acima de 110°C . Eles são responsáveis pela manutenção da resistência em níveis aceitáveis.

Nos testes de resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA) empregando temperaturas acima de 150°C , observa-se claramente o efeito da retrogressão em pastas sem adição de sílica. Não ocorre ganho de resistência (figura 4.37). Logo, em poços onde a temperatura for superior a 100°C deve-se usar sempre 40% de sílica em sua composição para evitar a retrogressão, tanto para poços que usem métodos de recuperação térmica, como injeção de vapor ou outro método que aumente a temperatura do poço, como cimentação de poços HPHT.



(a)



(b)

Figura 4.37: Resistência à compressão pelo método ultrassônico apresentando retrogressão da pasta. (a) pasta 4, sem quitosana, (b) pasta 5.

5 – CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo do trabalho e com relação às etapas desenvolvidas e resultados obtidos, conclui-se que:

A quitosana em pó depois de diluída em ácido acético apresenta degradação da cadeia polimérica se permanecer em meio ácido. O processo de degradação pode ser retardado armazenando a solução em vidro hermeticamente fechado ou conservando em temperatura média de 15°C. Se armazenado em temperatura ambiente, após 5 meses de preparo a solução inicia a hidrólise de resistência, degradando a cadeia polimérica.

Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho comprovaram que na solução hidrolisada, com o tempo ocorre a formação de novo composto devido a quebra da cadeia polimérica. A solução de quitosana armazenada em geladeira a 15°C também apresenta degradação da cadeia, mas de forma lenta.

A quitosana em pó e o cimento Portland especial apresentam estabilidade térmica até aproximadamente 300°C. Essa temperatura está acima da apresentada em poços da região e poços com injeção de vapor (280°C).

A análise térmica da pasta contendo quitosana apresentou estabilidade até aproximadamente 200 °C para a quitosana e 400 °C para a matriz cimentícia. Valores acima da temperatura apresentada em poços da região.

No preparo das pastas contendo quitosana, após a finalização do preparo a pasta necessita de mais 3 minutos de rotação para que se torne mais fluida e mais homogênea.

Após a interação entre os aditivos e a quitosana, observou-se que ocorre reação entre o aditivo a base de lignossulfonato e o biopolímero. Ao entrarem em contato, ocorre uma retração da cadeia polimérica, criando um novelo plástico impedindo a obtenção de uma solução homogênea.

A ordem de mistura na preparação da pasta é importante, pois a interação entre aditivos que reagem negativamente entre si afetam as propriedades da pasta. Observou-se que a melhor maneira é adicionar a quitosana no final do preparo, após a adição do cimento, pois os componentes da pasta já estarão reagindo entre eles. A adição da quitosana na água de mistura, próximo ao aditivo a base de lignossulfonato, interfere nas propriedades da pasta. A viscosidade diminui devido a

mudanças na estrutura polimérica, o filtrado aumenta e a resistência mecânica também é prejudicada.

A variação térmica interfere nas propriedades da pasta:

- Aumentando a temperatura (51°C - 64°C) para pastas com aditivos classe I e quitosana:
 - Viscosidade diminui;
 - Aumenta o filtrado (afastamento das cadeias e maior fluidez);
 - Aceleração no tempo de pega da pasta
 - Não houve interferência na estabilidade da pasta
- Aumentando a temperatura (31°C – 42°C), apresentaram:
 - Viscosidade diminui (sensivelmente);
 - Diminuição do filtrado (efetividade do controlador de filtrado);
 - Retardou a pega da pasta;
 - Não houve interferência na estabilidade da pasta
- As pastas testadas na temperatura 52°C apresentaram propriedades mais adequadas

Os aditivos classe II, contendo antiespumante à base de silicone, dispersante à base de policarboxilato e controlador de filtrado de base polimérica, não apresentaram bons resultados quando adicionados à pasta juntamente com a quitosana. O aditivo à base de silicone aumentou a viscosidade da pasta. O pior resultado ocorreu no teste de estabilidade, pois houve rebaixamento no corpo de prova, deixando a pasta instável.

Os resultados mostram que para poços de petróleo com temperaturas elevadas (acima de 110°C) deve ser adicionado sílica em sua composição para evitar o efeito de retrogressão de resistência da pasta. As pastas que não continham sílica em sua composição e que foram curadas a 230°C, tiveram uma diminuição considerável na resistência mecânica. As que apresentavam sílica em sua composição, a diminuição da resistência foi mínima.

Com isso, pode-se afirmar que as pastas contendo quitosana em sua composição podem ser aplicadas em poços de petróleo da região Nordeste. No entanto, devem ser tomados alguns cuidados quanto à temperatura, composição dos aditivos e ordem de adição no preparo. Para poços que apresentem variação térmica ou temperaturas elevadas, deve-se adicionar sílica de baixa granulometria à pasta para que esta não apresente retrogressão.

Recomendações e sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolvimento de pastas cimentícias aditivadas com quitosana para poços de petróleo HPHT, com temperaturas acima de 100°C.
- Influência da quitosana em pastas cimentícias ao longo do tempo.
- Desenvolvimento de pastas cimentícias aditivadas com quitosana modificada.
- Avaliação da reatividade da pasta de cimento com quitosana frente ao ataque por soluções agressivas que contem sulfatos.
- Formular pastas cimentícias usando a quitina desmineralizada e desproteínizada com HCl e NaOH obtida diretamente das carapasas. Com isso, a etapa de desacetilação com NaOH concentrado é dispensada, ficando a cargo do cimento Portland esta tarefa.

REFERÊNCIAS

ABCP, Informações técnicas - História do cimento. Disponível em: < http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml > Acesso em outubro 2009

ABNT NBR 9829: 1993 – Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – determinação do tempo de espessamento. Substituída pela ABNT NBR 9831:2006.

Aitcin. P. C. High performance concrete. London: E&FN SPON, 1998. 569P.

API. API SPEC 10A:, Specifications for cements and materials for well cementing, 2000

Azevedo V. V. C., S. A. Chaves, D. C. Bezerra, M. V. Lia Fook , A. C. F. M.Costa. 2007, Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, 27-34ISSN 1809-8797. UFCG, Campina Grande – PB.

Barros, F. C. F., Cavalcante, R. M., Carvalho, T. V., Dias F. S., Queiroz D. C., Vasconcellos, L. C. G., e Nascimento R. F., produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. Revista Iberoamericana de Polímero, Volume 7(4), dezembro de 2006.

Baumann, H., Faust, V., 2001. Carbohydrate Research 331:43

Bazãnt, P. Z.,Kaplan, M. F.,1996. Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models. 1 thed. Essex: Longman Group.

Bensted, J, A simple retarder response test for oilwell cements at high temperatures, In: Cement and Concret Research, 1993. v. 23. p. 1245 -1249.

Bezerra. U. T. 2006. Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. PPGCEM. Natal – RN.

Cimento, Informações técnicas – Fabricação do cimento. Disponível em: < <http://www.cimento.com.br> > Acesso em outubro 2009.

Coleman, N. Cimento: essencial como água. CREA-MT, Mato Grosso, 16 julho 2004. Disponível em: < http://www.crea-mt.org.br/mostrar_noticias.asp?id=3648> Acesso em outubro 2009.

Costa, J. C. C. Cimentação de poços de Petróleo, Macaé, 2004. 38p. Centro de ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense

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

Donade, V., Vilivalam, D.V., 1998. Pharmaceutical applications of chitosan, PSTT 1:246

Faria. E. A., Prado. A. G. S., React. Funct. Polym. 2007, 67,655.

Francisco C. F. B., Rivelino M. C., Tecia V. C., Francisco S. D., Danilo C. Q., Luiz C. G. V., Ronaldo F. N.. 2006, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERA DE QUITOSANA MODIFICADA QUIMICAMENTE, Revista Iberoamericana de Polímero Barros et al., Volumen 7(4), Diciembre de Esferas de quitosano. Fortaleza – CE.

Hartmann, C.T., Helene, P. R. L. 2003. Avaliação de aditivos superplastificantes destinados a concretos de cimento Portland. Boletim técnico da escola politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil /CT. São Paulo – S.P.

Goosen, M. F. A.. Application of chitin and chitosan. Switzerland: Technomic Publishing AG 1997.

Hewlett, P. C. et al 2004. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Burlington, Elsevier/Butterworth-Heinemann.

.Kubota, N.; Eguchi, Y.; Polym. J. 1997, 29, 123.

Lapasin, R., Prici, S. Rheology of polysaccharide systems. In: Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications. London: Blackie Academic & Professional, p. 251-293, 1995 a.

LIMA, J. E. S. ; ROCCO, J. A. F. F. ; IHA, K. ; FRUTUOSO, A. G. ; MATOS, J. R. . A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND MODIFICADA PELA ADIÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE CO-POLÍMERO ACRÍLICO VIA ANÁLISES TÉRMICAS. In: XXIII REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços De Caldas. a Ligação Brasil/Portugal. S.Paulo : Copy Service IND. Gráficas LTDA., 2000. v. 3.

Lima, F. M., Desenvolvimento de cimentos do tipo Portland/materiais alternativos para cimentação de poços de petróleo. Natal, RN, 2004. 197p.

Maekawa, K., Chaube, R. e Kishi, T., Modeling of Concrete Performance, Hydration, Microstructure Formation and Transport, 1 ed. London, E & FN Spon, 1999

Mehta, P. K., Monteiro, P.J.M., 1994. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo –S.P.

Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: iEditora, 2002.

Nelson, E. B., 1990. Well Cementing. Houston, Schlumberger Educational Services

Nirio. Preparação e homogeneização das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Procedimento. RC: ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, [S.d.], 7p.

Normas Técnicas - NBR9826:1993 -NIRIO. Preparação e homogeneização das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Procedimento. RC: ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, [S.d.], 7p.

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

Pelipenko, S.; Frigaard, I.A. 2004 Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well, Journal of Engineering Mathematics, v. 48, p.1-26,. Nelson, E. B., 1990. Well Cementing. Houston, Schlumberger Educational Services

Roberts, G. A. F. Chitin Chemistry, Macmillan, London 14 (3): 166-169 JUN 1992

Rocha, L. A. S., Perfuração direcional. Rio de Janeiro – RJ, Interciência: Petrobras, 2006.

Rodas, A. C. D.. 2004. Desenvolvimento de membranas como compostos dermo-epidérmicos. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo –S.P.

Rosa, A. J., -Carvalho, R. S., Xavier, J. A. D.,2006. Engenharia de reservatórios de petróleo. Editora Interciência.

Santos, J. E.. 2004. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. UFSCar, São Paulo – SP.

Signini, R. Campana Filho, S. P., A Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra, Acetato e Cloridrato. Instituto de Química de São Carlos, USP. 2001.

Sakai E., Sugita J., 1995. Cem. Concr. Res. 25:127

Solomons, T. W. G., 1934 – Química Orgânica, 8ª. ed. v. 2:/ T.W. GRAHAM SOLOMONS, CRAIG B. FRYHALE; tradução de Robson Mendes Matos; revisão técnica Délio Soares Raslan – Rio de Janeiro: LTC. 2006.

Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*, Editora Academic Press, 2 ed., London, 1998.

Thomas, J. E., 2001. Fundamentos e engenharia de petróleo. Petrobras, Rio de Janeiro – RJ.

Vital, G. S. Seleção de tensoativos e influência de um estabilizante para a otimização de formulações de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal, Monografia de fim de Curso. Natal: UFRN, 2005. 50p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)