



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 9908450-3 B1

(22) Data do Depósito: 25/02/1999

(45) Data de Concessão: 06/10/2015
(RPI 2335)



(54) Título: SISTEMA DE RETARDAMENTO À CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
ADICIONADOS A UMA PASTA DE CIMENTO PARA UM POÇO DE PETRÓLEO OU SIMILAR

(51) Int.Cl.: C04B 28/02; C04B 22/16; C04B 24/00

(30) Prioridade Unionista: 04/03/1998 FR 9802586

(73) Titular(es): PRAD RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED

(72) Inventor(es): FREDERICK NILSSON

SISTEMA DE RETARDAMENTO À CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
ADICIONADOS A UMA PASTA DE CIMENTO PARA UM POÇO DE PETRÓLEO
OU SIMILAR

A presente invenção refere-se a um aditivo, e a composições de pasta de
5 cimento que incluem o aditivo para serem usadas como revestimento na cimentação de
um poço de petróleo, gás, água, poço geotérmico ou análogos.

Após a perfuração de um poço de petróleo ou similar, uma tubulação de
revestimento ou uma tubulação em serpentina é abaixada no poço e cimentada sobre todo ou
parte de seu comprimento. A cimentação pode, em particular, impedir fluidos de serem
10 intercambiados entre as diferentes camadas através das quais o poço passa, pode impedir o gás
de erguer-se via o espaço anular em torno da tubulação de revestimento, ou pode limitar o
ingresso de água no poço de produção. E, é claro, também tem o objetivo principal de
consolidar o poço e proteger a tubulação de revestimento.

Enquanto uma pasta de cimento está sendo preparada, e depois injetada no
15 poço, e finalmente posicionada na zona a ser cimentada, ela precisa ter uma viscosidade
relativamente baixa e propriedades reológicas praticamente constantes. Em contraste,
uma vez que esteja em posição, um cimento ideal iria rapidamente desenvolver força
compressiva elevada de modo a permitir que outro trabalho no poço sob construção
possa ser retomado, em particular, permitir que a perfuração seja continuada.

20 Praticamente todos os cimentos de cimentação são formulados com um
aditivo que retarda a pega do cimento, normalmente conhecido como retardador. Os
retardadores mais amplamente usados são lignosulfatos, ácidos hidroxicarboxílicos tal
como ácido cítrico, ácido glucoheptônico ou ácido glucônico, sacarídeos ou
polisacarídeos tal como celulose carboximetilhidroxietil e organofosfatos.

25 Na prática, a seleção de um retardador depende da temperatura no fundo do

poço, da temperatura de circulação da pasta de cimento, e da presença ou ausência de outros aditivos com os quais os retardadores podem ser incompatíveis. A maior parte dos retardadores conhecidos é eficaz apenas sob uma faixa relativamente estreita de temperatura, um fato que é mais crítico na medida em que as temperaturas às quais as
5 pastas de cimento são submetidas não são sempre precisamente conhecidas. Uma dificuldade ulterior é a alta sensibilidade às variações em concentrações de retardador ou de outros aditivos, e ocasionalmente também aos cimentos usados.

Sob tais condições, a formulação de uma pasta de cimento que seja adequada para toda eventualidade permanece uma técnica particularmente difícil, tanto
10 mais que cimentos de poço de petróleo são, por sua própria definição, usados em pontos que são geralmente distantes das instalações de um laboratório industrial e que geralmente não tem acesso à gama completa de aditivos disponíveis.

A presente invenção objetiva prover um sistema de retardamento novo que seja adequado para aplicações sob temperaturas baixa/média, a saber, tipicamente 50°C a
15 140°C, e que seja compatível com aditivos que são correntemente usados para cimentos do campo do petróleo tal como látex, agentes de controle de perda de fluido do tipo álcool polivinílico quimicamente cruzado (em particular aqueles descritos na patente norte americana A-5 594 050) e para o qual o efeito sobre uma pasta de cimento seja prontamente predizível, e em particular que tenha baixa sensibilidade a variações em
20 qualidade de cimento.

O objetivo é satisfeito na presente invenção por um sistema constituído por uma solução de um fosfonato selecionado dos derivados de ácido fosfônico de metileno, e um fosfato.

Os fosfatos podem ser mono-fosfatos (orto-fosfatos PO_4^{-3} , meta fosfatos PO_3^-) ou poli-fosfatos acíclicos (pirofosfatos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, tripolifosfatos $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$), ou
25

polifosfatos cíclicos. Os sais também podem ser usados, por exemplo, preferivelmente sais de sódio ou de potássio, ou os ácidos (se existirem) dos seguintes compostos: ácido ortofosfórico H_3PO_4 , fosfato dihidrogeno de sódio NaH_2PO_4 , fosfato monohidrogeno de sódio Na_2HPO_4 , fosfato de sódio Na_3PO_4 , ácido pirofosfórico $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, tripolifosfato de sódio $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e ciclotrimetafosfato de sódio $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$.

O sistema de retardamento preferido da invenção é obtido com um sal de cálcio e sal de sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina-N,N,N'N'-tetra cis(metileno) ou o sal de pentasódio do ácido de etilenodiamina tetra (metilenofosfônico), associado com um ortofosfato.

10 A proporção em peso do fosfonato para o fosfato é, preferivelmente, na faixa de 2 a 4, mais preferivelmente na faixa de 3 a 3,5.

O sistema de retardamento da invenção é adequado para aplicações entre 50°C e cerca de 140°C. Em uma variação da invenção, o sistema de retardamento também compreende um intensificador de retardamento que pode estender a faixa de aplicação do retardador da invenção até temperaturas médias. Por razões de compatibilidade crescente com outros aditivos, e, em particular, aditivos de controle de perda de fluido, é preferível usar como intensificador de retardamento uma mistura de lignosulfatos e ácidos hidrocarboxílicos (tal como gluconatos), mas outros intensificadores de retardamento de base de ácido hidroxicarboxílico convencional ou lignosulfatos também podem ser usados. Deve ser notado que esses intensificadores de retardamento são, eles próprios, retardadores mas de eficiência bastante baixa e assim, são geralmente usados em combinação com outros retardadores. Nesta variação otimizada da invenção, o sistema de retardamento é constituído de 40% a 45% de ácido ortofosfórico, 10% a 15% de sal de cálcio e de sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina-N,N,N'N'-tetra cis(metileno) e 40% a 50% de intensificador de

15
20
25

retardamento, as porcentagens sendo em peso.

O sistema de retardamento da invenção também pode conter um biopolímero que pode aperfeiçoar a reologia da pasta de cimento minimizando problemas de pega com uma alta concentração do sistema de retardamento.

5 Em contraste com os retardadores convencionais, o sistema de retardamento da invenção é vantajosamente compatível com tipos diferentes de agentes de controle de perda de fluido, ou agentes de migração de gás, em particular com látex, e pode ser usado em pastas nas quais a água do mar é usada como a água de mistura.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitar seu escopo. Exceto
10 onde tiver sido de outro modo indicado, os testes foram realizados usando um sistema que compreende um sal de cálcio/sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina tetrametileno compreendendo (2,5 cálcio por 3 sódio por mol) que é comercialmente disponível de MONSANTO sob o nome comercial DEQUEST 2047 (o “fosfonato”) e um ácido ortofosfórico de PROLABO (o fosfato ou H_3PO_4) com uma pureza de
15 99,999%, em solução de 85% em água. O cimento usado foi um cimento do campo de petróleo de classe G (Dickerhoff North G).

Ainda quanto aos exemplos citados, adicione-se ainda que o sistema de retardamento pode ainda ser aplicado também a pastas que contenham gesso, substituindo total ou parcialmente o cimento.

20 Exemplo 1

60 ml de uma pasta de cimento foram preparados com uma densidade de $1,893 \text{ g/cm}^3$, e com uma proporção de volume de água/cimento de 0,44. O fosfonato e fosfato foram adicionados à água de mistura antes do cimento. Após agitação por 35 segundos sob 4000 revoluções por minuto, 3,5 g de pasta foram pesados e introduzidos
25 em um calorímetro a 85°C . O tempo entre a introdução no calorímetro e o pico de

hidratação máximo foi medido como função da porcentagem (calculado a partir do peso do cimento) de fosfonato e ácido ortofosfórico e é mostrado na Tabela 1.

Tabela I

Nº	Fosfonato (%)	H ₃ PO ₄ (%)	Tempo (hh:mm)
1	0	0	3:20
2	0,05	0	5:00
3	0,075	0	3:45
4	0,05	0,1	11:00
5	0,05	0,15	4:10
6	0,05	0,05	5:20
7	0	0,15	3:45
8	0	1,2	1:15

Enquanto os testes calorimétricos apenas indiretamente refletem a pega do cimento, pode ser visto que, na ausência do fosfonato, o ortofosfato age como um acelerador ou um retardador muito ligeiro dependendo da concentração e temperatura.

O fosfonato sozinho age como um retardador até certo limiar, mas há claramente um efeito sinérgico quando o fosfonato é usado em combinação com o ortofosfato. Essa tabela também mostra a necessidade de otimização da proporção de fosfonato/fosfato.

Exemplo 2

O mesmo protocolo foi usado, desta vez usando misturas de fosfonato e ácido pirofosfórico para ajustamento a 85°C.

Tabela II

Nº	Fosfonato (%)	H ₃ PO ₄ (%)	Tempo (hh:mm)	Intensidade (mW)
9	0	0	3:30	175
10	0,1	0	11:40	105
11	0,1	0,0004	16:00	80
12	0,1	0,0006	11:30	90
13	0,1	0,0012	13:10	85

De modo similar ao ácido ortofosfórico, a Tabela II acima mostra que há uma proporção

crítica sob a qual um efeito sinérgico existe entre o efeito de retardamento do fosfonato e o efeito de retardamento do fosfato.

Exemplo 3

Os testes foram repetidos a 111°C (231°F) e pela adição de 35% (em peso de cimento) de farinha de sílica como é comum em tais temperaturas para impedir a retrogressão da força compressiva e um aumento na permeabilidade do cimento endurecido. A proporção da água para cimento foi mantida em 0,44, a densidade da pasta foi de 1,797 g/cm³. O mesmo protocolo que aquele descrito acima foi usado exceto que a farinha de sílica foi misturada com água por 15 segundos antes da adição do cimento ser iniciada.

Na Tabela III abaixo, o símbolo * após o tempo indica a presença de dois picos de hidratação, o pico máximo relatado aqui correspondendo ao segundo pico de hidratação. Uma redução severa na intensidade do pico (da ordem de 50% ou mais) poderia ser associada com o assentamento ser espalhado por longo período, o que não é desejável para um bom sistema de retardamento.

Tabela III

Teste	Fosfonato (%)	H ₃ PO ₄ (%)	Tempo (hh:mm)	Intensidade (mW)
14	0	0	2:05	125
15	0,05	0	3:20	105
16	0,075	0	4:10	100
17	0,2	0	6:40*	70
18	0,4	0	10:00	2
19	0	0,1	2:30*	105
20	0	1,2	1:10*	95
21	0,05	0,05	2:30*	110
22	0,05	0,15	2:30*	90
23	0,05	1,2	1:25*	100
24	0,2	0,008	5:30*	90

Pode ser visto que o ortofosfato reteve um efeito de aceleração muito forte, mesmo sob concentrações relativamente baixas. Conforme a concentração de fosfonato aumentou,

a intensidade do pico de hidratação principal diminuiu até estar praticamente desaparecida, isto é, o cimento não mais se assentou mas se comportou como um gel.

Esses testes de célula calorimétricos tem, assim, mostrado que um efeito sinérgico existe para o efeito de retardamento quando a proporção fosfonato/fosfato
5 iguala um certo valor. Também mostram que há um limiar crítico para a concentração de fosfonato na pasta de cimento, acima de cujo limiar a pega do cimento é afetada.

Exemplo 4

Seguindo os testes calorimétricos, os autores da presente invenção procuraram otimizar um sistema de retardamento de tres componentes: um fosfonato (o
10 sal de cálcio/sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina tetrametileno usado nos exemplos precedentes), o ácido ortofosfórico e um intensificador de retardamento compreendendo 11,5% (em peso) de gluconato de sódio, 76% de lignosulfonato de sódio modificado e 6,5% de ácido tartárico.

Esses testes foram realizados em 3 faixas de temperatura: entre 68°C e 91°C
15 (faixa de temperatura baixa); entre 91°C e 113°C (faixa de temperatura média) e entre 113°C e 138°C (faixa de temperatura alta).

Deve ser notado que estas temperaturas correspondem a temperaturas em um fundo de poço de uma pasta bombeada da superfície. Também deve ser notado que estas temperaturas são normalmente menores do que a temperatura sob a qual a pega do
20 cimento ocorre de tal modo que, na prática, as forças compressoras de pega do cimento no poço são maiores do que os valores medidos durante esses testes. Essas faixas de temperaturas são encontradas em poços de temperatura baixa ou média.

Os dados experimentais são mostrados nas Tabelas IV e V e VI no final do presente relatório nas quais a concentração de retardador (matéria ativa) é dada com
25 relação ao peso do cimento. As proporções em peso do ácido ortofosfórico e fosfonato

foram variadas entre 10% e 62% e 1% e 31% respectivamente (a porcentagem em peso do intensificador de retardador), o complemento para 100% não sendo mostrado nestas tabelas. Para todas as pastas do teste, a quantidade de água foi ajustada para obter uma densidade fixa de $1,89 \text{ g/cm}^3$.

5 Para os testes de baixa temperatura, 0,03% (com relação ao peso do cimento) de um biopolímero e 3,78 litros por saco de cimento de 42 kg de um agente de dispersão normal, neste caso uma solução aquosa de sulfonato de polinaftalina (PNS), foram adicionados (isto é, 0,1 galões (0,378 litros) por saco de cimento de 42 quilos, 0,1 gps = $9 \text{ cm}^3/\text{kg}$ de cimento).

10 Os testes de temperatura média e alta foram realizados sem a adição de sulfonato de polinaftalina mas com 0,065% de biopolímero (tal como "BIOZAN" produzido pelo grupo Kelco Oilfield), agindo como um agente anti-peg. Ainda, composições compreendendo 35% (com relação ao peso do cimento) de farinha de sílica foram usados para estes testes.

15 As pastas foram preparadas e as mensurações realizadas usando protocolos recomendados pela API (American Petroleum Institute), usando a seguinte ordem para adição de aditivos: preparação da água de mistura por adição sucessiva de fosfonato, ácido ortofosfórico, se necessário um agente antiespumante e o agente de dispersão, depois adicionando uma mistura pré-misturada de material sólido seco (cimento, 20 biopolímero e farinha de sílica).

 O tempo de espessamento correspondeu à produção de uma consistência de 100 BC (Unidades de Consistência Bearden), medido em unidades BC (Unidades de Consistência Bearden) padronizadas. O tempo de transição correspondeu à passagem da consistência de 30 BC (Unidades de Consistência Bearden) a uma consistência de 100 25 BC (Unidades de Consistência Bearden).

O tempo exigido para alcançar uma força compressiva de 50 psi (libras por polegada quadrada, isto é, 345 kPa) e 500 psi (3450 kPa) também foi medido para cada pasta. Ainda, a força compressiva após 24 horas foi medida (1 psi = 6,894 kPa). Um valor da ordem de 2000 psi (13,8 MPa) após 24 horas é geralmente julgado ser satisfatório para as aplicações envisadas.

Uma série ulterior de mensurações foi feita na reologia da pasta, sob a temperatura de mistura e sob a temperatura T de circulação no poço para temperaturas abaixo de 85°C ou a 85°C para temperaturas mais altas. Os dados medidos neste caso foram a viscosidade plástica (em segundos miliPa ou centiPoisés) e o ponto de rendimento (expresso, como é costume nesta técnica, em $\text{lbf}/100\text{ft}^2 = 0,4787 \text{ Pa}$). Composições com baixa viscosidade e baixo ponto de rendimento são desejáveis.

Mensurações também foram realizadas sobre a força de gel desenvolvida quando a composição foi deixada descansar por 10 minutos (em $0,4787 \text{ Pa}$ ou $\text{lbf}/100\text{ft}^2$). Essas mensurações foram realizadas sob a temperatura de circulação da pasta no fundo do poço, menor que 80°C ou à 85°C. Como as formulações nas Tabelas VI e VII não continham agente de dispersão, os valores de gel relativamente altos obtidos após 10 minutos de descanso não são significativos. Ainda, o gel foi facilmente quebrado conforme é mostrado pelos resultados após um minuto de agitação sob 3 revoluções por minuto (gel + 1 minuto).

Finalmente, a última coluna mostra o volume de água livre (indicando o assentamento em certas fases da pasta) formado para 250 ml de pasta (valores se aproximando de zero seriam desejáveis).

Esses testes permitiram que um sistema de retardamento ternário preferido fosse selecionado que compreendia entre 39% e 45% de ácido ortofosfórico, 10% a 15% de fosfonato e 40% a 51% de intensificador de retardamento (lignosulfonato de

sódio/gluconato de sódio modificado). Com essa composição ótima, o efeito de retardamento sobre a pega do cimento foi bom, com uma resposta relativamente monotônica dependendo da concentração de retardador adicionada, e relativamente baixa sensibilidade a variações de temperatura; baixa sensibilidade a cisalhamento
5 (caracterizado por um tempo pequeno entre o tempo para obter 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) e aquele para obter $3,5 \text{ kg/cm}^2$, correspondente a 50 psi) e desenvolvimento rápido de força compressora (passagem rápida de $3,5$ a 35 kg/cm^2 , correspondente a 50 psi a 500 psi) e boa força compressora após 24 horas.

Para a faixa de temperatura média, um ponto ótimo foi discernido para
10 composições compreendendo 40,5% de ácido ortofosfórico, 12,25% de fosfonato e 47,25% de intensificador de retardamento.

Para estabilidade de pasta aperfeiçoada, em particular sob temperaturas mais altas, o sistema de retardamento preferido da invenção também contém pelo menos 2%, preferivelmente 3% (com relação ao peso de retardador seco) de biopolímeros.

15 O retardador foi preparado na forma de uma solução aquosa, preferivelmente relativamente concentrada, uma concentração em peso na faixa de 15% a 25% sendo uma boa opção para obter ambos uma viscosidade de retardador relativamente baixa (em particular para facilitar a mistura no local) e a possibilidade de uso apenas de baixas concentrações. No seguinte, a concentração de retardador na
20 solução aquosa foi fixada a 16,9%, correspondendo a uma densidade de 1,07 g/ml.

Exemplo 5

A Tabela VII abaixo mostra o desempenho do retardador selecionado seguindo os experimentos descritos no Exemplo 4, a saber, uma solução contendo 16,9% de uma mistura constituída por 40,5% de ácido ortofosfórico, 12,25% de
25 fosfonato e 47,25% (porcentagem em peso) de um intensificador de retardamento

baseado em gluconato de sódio e lignosulfonato de sódio modificado e adicionando 3% de biopolímeros (com relação ao peso da matéria retardadora ativa).

Para estes testes, um agente anti espumante foi sistematicamente usado e, para baixas temperaturas, um agente de dispersão do tipo sulfonato de polinaftalina.

- 5 Para os testes realizados acima de 100°C, as pastas foram formuladas com 35% de sílica (porcentagem por peso de cimento – BWOC(By Weight of Cement)).

Tabela VII

Temperatura T (°C)	68,3	76,7	85	90,6	101,7	110	115,6	126,7	137,8
Densidade (g/cm ³)	1,893	1,893	1,893	1,893	1,893	1,893	1,893	1,893	1,893
Retardador (cm ³ /kg)	9,9	10,8	22,5	40,5	68,7	81,4	87,3	119,7	137,7
Agente de dispersão (cm ³ /kg)	5,85	4,5	5,4	3,6	-	-	-	-	-
Agente anti espumante (cm ³ /kg)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Sílica (%BWOC - em peso de cimento)	-	-	-	-	35	35	35	35	35
Reologia de Viscosidade (20°C)	24	26	28	34	63	77	87	109	116
(mPa.s) Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	0,239 (0,5)	0,861 (1,8)	1,197 (2,5)	0,766 (1,6)	3,974 (8,3)	4,788 (10)	5,266 (11)	7,661 (16)	12,448 (26)
Reologia de Viscosidade T	14	14	16	35	36	40	45	62	59
(mPa.s) Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	1,723 (3,6)	4,548 (9,5)	2,825 (5,9)	1,771 (3,7)	2,825 (5,9)	2,154 (4,5)	3,495 (7,3)	5,266 (11)	4,788 (10)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²) após 10 min. + 1 min a 3 rpm	11,97 (25) 3,351 (7)	13,885 (29) 4,788 (10)	21,546 (45) 2,394 (5)	9,576 (20) 1,915 (4)	4,788 (10) 2,633 (5,5)	3,831 (8) 1,436 (3)	5,745 (12) 2,873 (6)	6,224 (13) 2,633 (5,5)	4,788 (10) 1,915 (4)
Água livre (ml)	0,7	2	0,1	0	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05
Tempo até 100 BC (Unidades De Consistência Bearden) (hh:mm)	6:09	3:53	5:29	5:47	6:05	5:00	5:17	7:41	8:43
Transição 30 → 100 BC (Unidades De Consistência Bearden) (min)	25	17	14	35	29	5	5	5	5
3,5 kg/cm ² (hh:mm)	11:18	9:19	8:41	7:55	8:37	7:36	7:25	12:11	14:13
35 kg/cm ² (hh:mm)	12:53	10:22	10:02	9:16	9:52	9:01	8:59	14:47	16:46
CS(Força Compressiva) 24 horas (psi/KPa)	2350/ 16.215	2587/ 17.850,3	2783/ 19.202,7	3287/ 22.680,3	2334/ 16.104,6	1948/ 13.441,2	1999/ 13.793,1	1369/ 9.446,1	1665/ 11.488,5

Pode ser visto que o desempenho obtido foi altamente satisfatório em toda a faixa de temperaturas do teste. Em particular, um tempo de transição muito curto foi

notado entre uma consistência de 30 BC (Unidades de Consistência Bearden) e 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) com um período de tempo entre o tempo para obter 50 psi (345 kPa) e 500 psi (3450 kPa) geralmente da ordem de 60-90 minutos.

Exemplo 6

5 No local é muito difícil aderir precisamente às concentrações aditivas prescritas. Os retardadores usuais são, algumas vezes, extremamente sensíveis a pequenas diferenças em concentração conforme é mostrado na Tabela VIII abaixo, onde uma variação em concentração de retardador da ordem de apenas 0,2 litros por saco de cimento pode causar uma variação no tempo de espessamento (arbitrariamente definido
10 como o tempo para obter uma consistência de 100 BC (Unidades de Consistência Bearden)) de mais do que 4 horas, ou mesmo mais do que 16 horas com certos retardadores.

Ainda, certos retardadores convencionais são altamente sensíveis a variações de temperatura. Conforme os testes realizados com uma solução de
15 lignosulfonato 38% refinada mostram, uma diferença de temperatura da ordem de 10°C pode causar uma variação em tempo de espessamento por um fator de 2.

Por comparação, o retardador da invenção tem uma sensibilidade mais baixa a variações em concentrações e temperaturas.

Tabela VIII

T (°C)	Retardador	Concentração do Retardador (cm ³ /kg)	Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)
85	solução de 50% de lignosulfonato de cálcio e sódio parcialmente modificado	3,5	4:10
		7	22:46
85	solução de lignosulfonato 38% refinada	3,5	2:26
		7	8:23
96,1	solução de lignosulfonato 38% refinada	7,7	3:34

96,1	solução de 18% de glucoheptonato de cálcio	2,8 6,3	4:00 >10:00
85	Retardador da invenção	10,6 14,1	4:20 6:00
96,1	Retardador da invenção	40,8 44,3	3:30 6:00
101,5	Retardador da invenção	50 53,5	3:30 6:00
107,2	Retardador da invenção	58,4 61,9	4:30 6:00

Exemplo 7

Uma restrição ulterior é devido a suprimentos de trabalhos de cimento e variações em composição que são encontradas entre cimentos de diferentes fontes.

Alguns retardadores convencionais são altamente sensíveis a essas diferenças o que não é absolutamente o caso com o sistema de retardamento da invenção, conforme mostrado na Tabela IX. Para estes testes, a temperatura foi fixada a 101,7°C, a densidade da pasta a 1,89 g/cm³ e a concentração de retardador a 53,7 cm³ por quilo de cimento. As pastas também continham 2,1 cm³ de agente anti espumante por quilo de cimento e 35% (com relação ao peso do cimento) de farinha de sílica.

10

Tabela IX

Tipo de cimento :	Dyckerhoff North	LoneStar	Saudi
Reologia de Viscosidade a 20°C (mPa.s) Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	75 4,788 (10)	71 4,069 (8,5)	76 7,182 (15)
Reologia de Viscosidade a 85°C (mPa.s) Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	37 2,968 (6,2)	33 3,112 (6,5)	30 4,069 (8,5)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²) após 10 min. + 1 min (at 3 rpm).	5,506 (11,5)	7,182 (15)	13,885 (29)

	2,633 (5,5)	3,831 (8)	5,266 (11)
Água livre (ml)	Traços	Traços	Traços
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)	6:05	6:20	5:14
Transição 30 → 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	29	8	33
3,5 kg/cm ²	8:37	8:41	6:59
35 kg/cm ²	9:52	9:59	9:52
CS. 24 h (psi/KPa)	2334/16.104,6	2080/14.352	2334/16.104,6

Exemplo 8

Esse exemplo assegura a possibilidade do uso de ácido hidroxicarboxílico como um retardador. Os testes precedentes permitiram que a proporção de ácido ortofosfórico:fosfonato: intensificador de retardamento fosse otimizada a 60:18:22, a

5 quantidade de biopolímeros permanecendo fixa a 3% da quantidade de matéria seca na solução de retardador. Pastas foram usadas com uma densidade de 1,89 g/cm³, adicionando 2,1 cm³ do agente anti-espumante por quilo de cimento. Para o teste de baixa temperatura, uma solução a 40% de sulfonato de polinaftalina foi usada como o agente de dispersão.

10 A Tabela X na qual as concentrações de retardador são concentrações em peso com relação ao peso de cimento mostram que o ácido hidroxicarboxílico é perfeitamente adequado como um intensificador de retardamento e algumas vezes mesmo produziu resultados superiores, contudo problemas de gelificação foram encontrados com certos agentes de controle de perda de fluido.

15 Tabela X

Temperatura :	68,3 °C	101,7 °C	137,8 °C
Retardador (%)	0,07	0,7	1
Agente de dispersão (sulfonato de polinaftalina)(cm ³ /kg)	5,6	-	-

Farinha de silica (% BWOC)	-	35	35
Reologia de Viscosidade a 20°C	22	62	70
Viscosidade (mPa.s)	0,766(1,6)	4,309(9)	5,745(12)
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)			
Reologia de viscosidade T°C Viscosidade (mPa.s)	14	34	31
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	2,921(6,1)	4,788(10)	6,703(14)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²)	7,182 (15)	9,576 (20)	8,618 (18)
após 10 min. + 1 min (a 3 rpm)	1,915 (4)	5,266 (11)	2,872 (6)
Água livre (ml)	2	0,6	0,35
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)	5:38	6:01	5:23
Transição 30 → 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	17	30	9
3,5 kg/cm ² (hh:mm)	10:28	8:48	8:56
35 kg/cm ² (hh:mm)	11:45	10:02	10:37
CS (Força Compressiva) 24 horas (psi/KPa)	2471/ 16.949,9	2472/ 17.056,8	3152/ 21.748,8

Exemplo 9

Esse exemplo assegura que uma mistura de ácido hidroxicarboxílico e um lignosulfonato pode ser usada como um agente de retardamento. Todos os testes foram realizados a 137°C, com uma pasta com uma densidade de 1,89 g/cm³, adicionando 2,1

5 cm³ de um agente anti espumante por quilo de cimento e 35% de farinha de silica (BWOC). O desempenho obtido (Tabela XI) foi novamente muito satisfatório.

Tabela XI

H ₃ PO ₄ /Fosfonato/intensificador de retardamento	60/18/22	60/18/22	40,5/12,5/47,2	40,5/12,5/47,2
Retardador (%)	1	2	0,7	1
Reologia de Viscosidade a 20°C (mPa.s)	83	123	72	84
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	9,097 (19)	15,801 (33)	6,703 (14)	5,745 (12)
Reologia de Viscosidade a 85°C(mPa.s)	43	58	36	40
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	9,097 (19)	11,970 (25)	5,745 (12)	6,224 (13)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²) após 10 min	23,461 (49)	11,012 (23)	8,139 (17)	7,182 (15)
+ 1 min (a 3 rpm)	5,745	9,097	5,266	4,309

	(12)	(19)	(11)	(9)
Água livre (ml)	2,5	0	1,2	0,5
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)	1:03	3:19	3:24	9:17
Transição 30 → 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	3	4	5	6
3,5 kg/cm ²	Não medido	7:43	Não medido	11:20
35 kg/cm ²		8:55		13:20
CS (Força Compressiva), 24 horas (psi/KPa)		4115/		2972/
		28.393,5		20.506,8

Exemplo 10

Como o sistema de retardamento otimizado do Exemplo 5 foi particularmente otimizado para baixas temperaturas, foi assegurado que ele poderia ser usado com uma pasta contendo gesso, mais particularmente usado para perfuração em águas profundas sob temperatura muito baixa. As pastas, testadas a 20°C, tinham uma densidade de 1,89 g/cm³, continham 5,3 cm³ de agente anti espumante por quilo de cimento, 7 cm³ (por quilo de cimento) de agente de dispersão (sulfonato de polinaftalina em solução a 40%) e 150% de gesso (com relação ao peso do cimento).

Tabela XII

Concentração de retardador (cm ³ por quilo de cimento):	28,1	42,2	28,1
Reologia após mistura com Viscosidade a 20°C (mPa.s)	99	119	99
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	2,872 (6,0)	5,266 (11,0)	2,872 (6,0)
Reologia após término com Viscosidade a 20°C (mPa.s)	113	134	149
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	2,872 (6,0)	3,831 (8,0)	3,399 (7,1)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²) após 10 min	6,224 (13)	9,097 (19)	7,661 (16)

+ 1 min (a 3 rpm)	4,309 (9)	4,788 (10)	4,309 (9)
Água livre (ml)	0	0	0
Tempo até 100 BC (Unidades De Consistência Bearden) (hh:mm)	2:05	4:30	2:18
Transição 30 → 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	30	56	15
Força compressora em KPa (psi) após 5 h	-	5722,6(830)	6129,4(889)
Após 8 horas	-	5067,6(735)	-
Após 2 dias	-	7439,4(1079)	5667,5(822)
Após 3 dias	-	10459,3(1517)	6777,5(983)
Após 7 dias	-	13665,4(1982)	12293,3(1783)

O sistema de retardamento da invenção permitiu que uma força compressora de mais do que 35 kg/cm² fosse obtida após apenas 5 horas, com um tempo de espessamento de 4:20(min) a 20°C e 2:18(min) a apenas 10°C. Isto mostra bom desenvolvimento da força compressora.

5 Exemplo 11

Esse sistema de retardamento também foi testado a 20°C para sistemas baseados exclusivamente em gesso (Tabela VIII). A densidade do sistema foi de 1,8g/cm³, compreendido de 2,1 cm³ de agente anti espumante por quilo de gesso e 3,5 cm³ de retardador por quilo de gesso.

10

Tabela XIII

Reologia após mistura com Viscosidade a 20°C (mPa.s)	84
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	10,533(22)
Reologia após compleição com Viscosidade a 20°C (mPa.s)	61
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	6,703(14)
Gel em Pa(lbf/100 ft ²)	
após 10 min.	6,703(14)
+ 1 min (a 3 rpm).	383,1(8)

Água livre (ml)	0
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)	3:40
Transição 30 → 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	5

Pode ser visto que o sistema de retardamento da invenção é também capaz de retardamento de um sistema baseado exclusivamente no gesso.

Exemplo 12

O sistema Dequest 2047 foi substituído pelo sal de pentasódio de ácido de etilenodiamina tetra (metilenofosfônico), comercialmente disponível de Monsanto sob o nome comercial de Dequest 2046. O retardador foi constituído por uma solução a 17,5% de uma mistura de 38,8% de ortofosfato, 15,97% de fosfonato e 45,25% de intensificador de retardador (porcentagens em peso) e 2,87% de biopolímeros (com relação ao peso da matéria ativa retardadora). A densidade da pasta foi de 1,893 g/cm³, compreendendo 35% (em peso de cimento) de farinha de silica e contendo 3 cm³ de agente anti espumante por quilo de cimento, a concentração de agente de retardamento sendo de 68,4 cm³ por quilo de cimento. As mensurações foram realizadas a 101,7°C.

Os desempenhos indicados na Tabela XIV são notáveis; o tempo de espessamento muito longo deve ser notado em particular, mas o tempo de transição foi de apenas 36 minutos e a força compressora foi desenvolvida muito rapidamente. A ausência de cálcio parece, assim, ter um efeito favorável.

Tabela XIV

Reologia após mistura com viscosidade a 20°C (mPa.s)	89
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	4,309(9)
Reologia com viscosidade a 85°C (mPa.s)	47
Ponto de rendimento Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	2,873(6)

Gel em Pa(lbf/100 ft ²) após 10 min/ + 1 min a 3 rpm.	3,351(7)/1,197(2,5)
Água livre (ml)	0,05
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (hh:mm)	14:26
Transição 30 - 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (min)	36
Tempo até 3,5 kg/cm ² (hh:mm)	14:33
Tempo até 35 kg/cm ² (hh:mm)	15:54
CS (Força Compressiva) após 24 horas	21,07 MPa (3057 psi)

Exemplo 13

Baseado no exemplo 12, o sistema de retardamento constituído pelo sal de pentasódio de ácido fosfônico de etilenodiamina N,N,N',N'4 tetrametileno (EDTMP) e ácido fosfórico foi estudado ulteriormente. Pastas de cimento foram preparadas seguindo o procedimento API usando um cimento de Dyckerhoff (North, Black Label), um agente de dispersão (0,136 litros/saco, 2,66 ml/kg de cimento), um agente anti-espumante (0,136 litros/saco, 2,66 ml/kg de cimento), 35% de farinha de sílica (BWOC - em peso de cimento) e o sistema de retardamento ácido EDTMP/ácido fosfórico (0,907 litros/saco), 17,77 ml/kg de cimento para os testes relatados na Tabela XV e 1,814 litros/saco, 35,51 ml/kg de cimento para os testes relatados na Tabela XVI abaixo).

Uma solução de sal de pentasódio EDTMPS é usada e tem um teor de material ativo de 25% (p/p). O ácido fosfórico é uma solução a 85%. As proporções diferentes para ácido EDTMP/ácido fosfórico que tem sido testadas são baseadas em uma concentração de retardador a 30% (p/p) em solução de água. As proporções tem sido calculadas usando o sistema matemático abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{0,25x}{0,85y} = z \\ x + y = 30 \end{array} \right\}$$

onde $\underline{x}$ é a concentração de ácido EDTMP em %p, $\underline{y}$ é a concentração do ácido fosfórico em % p e $\underline{z}$ a proporção desejada de ácido EDTMP/ácido fosfórico.

Tabela XV

Z	0,4	0,50	0,59	0,70	0,8	0,9
Reologia de mistura						
PV (Viscosidade Plástica) (mPa.s)	47	42	38	40	39	43
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	6,224(13)	2,873(6)	2,394(5)	2,873(6)	2,873(6)	2,873(6)
10'' gel em Pa(lbf/100 ft ²)	4,788(10)	2,394(5)	2,394(5)	2,873(6)	2,873(6)	2,873(6)
Reologia API (arroba 85 ⁰ C PV)						
(Viscosidade Plástica) (mPa.s)	32	37	32	28	41	39
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	8,618(18)	12,448(26)	17,715(37)	15,321(32)	11,010(23)	11,970(25)
10'' gel em Pa (lbf/100ft ²)	4,309(9)	5,266(11)	5,745(12)	6,703(14)	5,266(11)	5,745(12)
10' gel/1' agitação em Pa (lbf/100ft ²)	8,618(18)/ 6,224(13)	5,745(12)/ 4,309(9)	6,703(14)/ 6,224(13)	5,745(12)/ 3,351(7)	4,788(10)/ 3,351(7)	5,266(11)/ 3,831(8)
Água livre API(ml)	6,7	3,0	4,3	3,6	3,2	2,6
Espessamento(Tempo arroba 85 ⁰ C)						
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (h:min)	1:56	8:52	8:44	11:33	15:38	>15.5h
Transição 30 → 100 (h:min)	0:22	0:35	0:53	0:58	1:06	-
Espessamento(Tempo arroba 104.4 ⁰ C)						
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (h:min)	1:00	1:37	2:30	3:40	3:54	5:51
Transição 30 → 100 (h:min)	0:15	0:16	0:23	0:25	0:30	0:45

Tabela XVI

Z	0,50	0,59	0,70	0,8	0,9
Reologia de mistura					
PV (vsicosidade Plástica) (mPa.s)	41	42	39	43	42
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	1,436(3)	1,915(4)	1,915(4)	191,5(4)	287,3(6)
10'' gel em Pa (lbf/100ft ²)	1,915(4)	1,915(4)	1,915(4)	239,4(5)	287,3(6)
Reologia API arroba 85 ⁰ C PV (Viscosidade Plástica) (mPa.s)	23	27	27	24	26
Ty - Ponto Limite de Elasticidade em Pa (lbf/100ft ²)	6,224(13) 3,351(7)	8,618(18) 3,831(8)	9,097(19) 3,831(8)	9,097(19) 4,788(10)	9,097(19) 4,788(10)
10' gel/1' agitação em Pa (lbf/100ft ²)	6,224(13) 4,309(9)	7,182(15) 6,224(13)	7,661(16) 5,266(11)	4,788(10)3 0,831(8)	5,745(12)/ 4,788(10)
Água livre API(ml)	18	8	7,5	5,3	6

Espressamento Tempo arroba 104.4° C					
Tempo até 100 BC (Unidades de Consistência Bearden) (h:min)	7:11	9:30	10:43	12:04	13:22
Transição 30 → 100 (h:min)	0:20	0:23	0:27	0:22	2:57

A partir das Tabelas XV e XVI, tendências podem ser observadas. Primeiro, conforme as proporções de ácido EDTMP/fosfórico aumenta de 0,4 a 0,9, o tempo de espessamento aumenta. Segundo, a água livre diminui com o aumento das proporções de ácido EDTMP/fosfórico. Terceiro, o tempo de transição absoluto de 30 BC a 100 BC aumenta conforme as proporções de ácido EDTMP/fosfórico aumentam. Contudo, se o tempo de transição é calculado como uma porcentagem do tempo de espessamento, uma diminuição é observada com o aumento das proporções de ácido EDTMP/fosfórico na faixa de 0,4 a 0,8.

Com umas proporções de ácido EDTMP/fosfórico de 0,9 a 104,4°C (220 °F) e 36 cm³/kg (0,4 gal/saco), a pega do cimento é pobre com uma baixa força. O cimento ajustado nesta condição pode ser quebrado com a força das mãos. Uma observação importante é que todas as outras amostras mostraram uma pega “verdadeira” e dura que foi difícil de limpar da célula do teste de consistometria.

Melhores resultados são obtidos com uma proporção variando entre 0,6 e 0,8, preferivelmente de cerca de 0,7, uma boa opção entre o tempo de espessamento e a quantidade de água livre produzida, e uma proporção que também assegura que o retardador é eficiente sob alta concentração sem “destruir” o cimento.

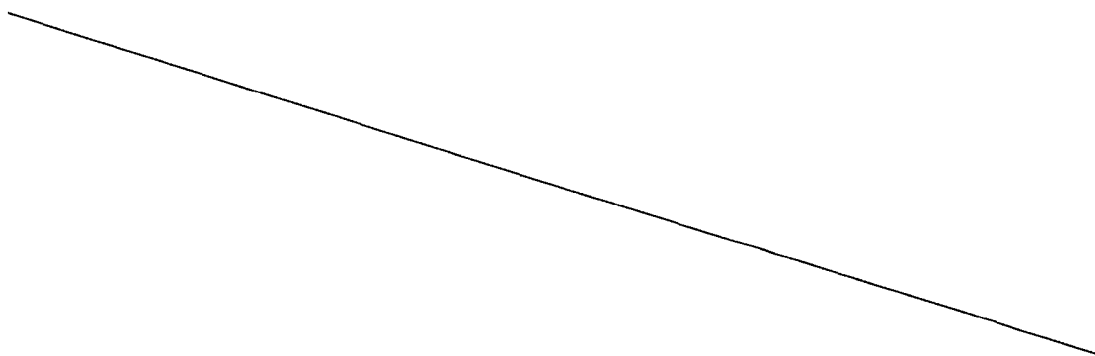


Tabela IV

Teste Nº	Concentração	T	Fosfato	H ₃ PO ₄	Tempo de espessamento	Tempo de transição	345 KPa (50 psi)		3447 KPa (500 psi)		Força após 24 horas	Reologia da mistura		Reologia na temperatura de circulação		Gel		Água livre
							h:min	h:min	h:min	h:min		PV	Ty Pa(100ft ²)	PV	Ty Pa(100ft ²)	a 10 min	+ 1 min	
1	0,5	79,5	16	36	20:54	45	23:10	27:19	0(0)	57	1,053(2,2)	34	1,963(4,1)	10,055(2)	2,873(6)	0		
2	0	79,5	16	36	3:41	31	8:33	10:06	1283(102)	57	1,484(3,1)	31	3,303(6,9)	17,715(37)	4,788(10)	0		
3	0,375	90,5	16	36	3:23	50	7:20	8:39	1720(248)	59	1,244(2,6)	38	3,016(6,3)	24,897(52)	7,182(15)	0		
4	0,125	68,3	16	36	10:56	30	20:28	23:23	3516(510)	57	1,675(3,5)	37	2,298(4,8)	9,097(19)	3,351(7)	0		
5	0,375	68,3	16	36	29:15	26	41:02	45:25	0(0)	58	1,436(3)	32	1,733(3,6)	6,703(14)	1,436(3)	0		
6	0,125	90,5	16	36	2:30	45	7:33	8:56	1720(249)	48	0,718(1,5)	26	7,661(16)	46,922(98)	12,972(27)	0		
7	0,375	83	31	36	9:41	17	15:12	19:10	9294(248)	36	1,580(3,3)	33	3,064(6,4)	14,882(31)	6,224(13)	0		
8	0,125	75,8	1	36	13:03	26	22:19	24:44	0(0)	62	1,733(3,6)	37	2,537(5,3)	12,448(26)	4,060(8,5)	0		
9	0,375	75,8	1	36	3:45	56	35:24	41:00	0(0)	60	1,628(3,4)	35	2,968(6,2)	5,745(12)	2,633(5,5)	0		
10	0,250	86,7	1	36	12:34	32	8:06	9:31	2008(291)	62	1,245(2,6)	38	8,618(18)	53,625(112)	17,236(36)	0		
11	0,125	83	31	36	9:32	78	10:25	12:13	1421(262)	51	1,053(2,2)	51	3,161(6,6)	31,122(65)	6,703(14)	0		
12	0,250	72	31	36	25:50	60	30:58	34:49	0(0)	54	2,681(5,6)	37	2,825(5,9)	9,576(20)	4,060(8,5)	0		
13	0,375	83	19,75	62	3:27	24	8:24	10:12	1558(230)	58	2,251(4,7)	42	7,661(16)	30,843(64)	13,885(29)	0		
14	0,125	75,8	12,25	10	18:00	34	33:34	36:41	0(0)	56	1,101(2,3)	34	2,968(6,2)	12,448(26)	4,548(9,5)	0		
15	0,375	75,8	12,25	10	6:40	60	>8 dias	>8 dias	0(0)	62	1,149(2,4)	42	2,777(5,8)	16,279(34)	5,266(11)	0		
16	0,250	86,7	12,25	10	35:43	60	26:10	32:36	220(32)	56	1,436(3)	49	11,97(25)	68,947(144)	23,941(50)	0		
17	0,250	79,5	27,25	10	5:43	60	>8 dias	>8 dias	0(0)	58	1,915(4)	36	3,016(6,3)	13,885(29)	4,309(9)	0		
18	0,125	83	19,75	62	2:10	54	8:26	10:06	1476(242)	53	1,053(2,2)	34	6,224(13)	48,359(100)	11,491(24)	0		
19	0,250	72	19,75	62	7:02	33	9:49	12:15	1157(169)	55	3,112(6,5)	41	3,543(7,4)	18,673(39)	6,224(13)	0		
20	0,250	79,5	4,75	62	5:14	41	10:33	12:33	1385(210)	58	0,718(1,5)	35	2,921(6,1)	13,406(28)	5,266(11)	0		
21	0,250	79,5	16	36	12:18	34	21:47	25:38	3309(480)	47	2,537(5,3)	39	4,165(8,7)	12,972(27)	5,745(12)	0		
22	0,250	79,5	16	36	12:26	24	16:10	18:36	9264(244)	60	1,005(2,1)	37	3,161(6,6)	18,673(39)	6,224(13)	0		
23	0,250	79,5	16	36	12:24	23	19:18	22:27	5681(824)	49	1,733(3,6)	33	2,729(5,7)	12,972(27)	4,788(10)	0		

Tabela V

Concentração	T (°C)	Fosforato %	H ₃ PO ₄ %	Tempo de espessamento h:ms:min	Tempo de transição min.	345 KPa (50 psi)			347 KPa (500 psi)			Força após 24 horas KPa(psi)	Reologia da mistura		Reologia na temperatura de circulação		Gel Pa (lbf/100in ²)		Água livre ml
						h:ms:min	h:ms:min	h:ms:min	h:ms:min	h:ms:min	h:ms:min		PV	Ty Pa(lbf/100in ²)	PV	Ty Pa(lbf/100in ²)	a 10 min	+ 1 min	
1	1.5	101.7	16	36	16:53	60	17:01	19:26	20:51(144)	112	4,788 (10)	69	4,309 (9)	6,703 (14)	3,591(7.5)	0.05			
2	0.7	101.7	16	36	2:54	28	7:22	8:21	19:51(276)	103	11,012 (23)	53	11,012 (23)	27,771(58)	16,279(34)	0.2			
3	1.3	112.8	16	36	3:26	20	8:00	9:44	18:51(256)	96	7,182 (15)	61	5,266 (11)	5,586(15)	2,873(6)	0.05			
4	0.9	42.2	16	36	15:27	36	12:45	14:48	13:08(192)	100	8,618 (18)	57	10,055(21)	2,873(6)	4,548(9.5)	0			
5	1.3	42.2	16	36	35:43	22	37:00	39:00	13,77(2)	101	8,139 (17)	56	6,224 (13)	7,182 (15)	4,788 (10)	0.1			
6	0.9	112.8	16	36	1:42	15	5:50	7:04	2:27(4294)	100	9,097 (19)	69	15,801(33)	13,167(27.5)	3,591(7.5)	0.1			
7	1.3	105.6	31	36	9:04	18	14:01	17:00	12:05(1750)	82	6,703 (14)	51	6,703 (14)	9,097 (19)	4,788 (10)	0.05			
8	0.9	97.8	1	36	8:39	40	13:47	15:13	18:29(205)	101	7,661 (16)	54	6,224 (13)	7,182 (15)	4,309 (9)	0.5			
9	1.3	97.8	1	36	33:11	50	37:23	40:11	137,9(20)	109	7,182 (15)	60	4,788 (10)	3,831(8)	2,394(5)	0.05			
10	1.1	108.9	1	36	5:30	21	11:12	13:05	16:05(232)	95	6,224 (13)	57	4,309 (9)	4,309 (9)	1,915(4)	0.1			
11	0.9	105.6	31	36	5:37	200	6:45	8:23	15:53(249)	95	9,576 (20)	45	14,364(30)	40,698(85)	8,139 (17)	0.05			
12	1.1	94.4	31	36	26:06	100	33:56	39:00	0(0)	90	5,745 (12)	60	10,533(22)	21,667(44)	10,553(22)	0			
13	1.3	105.6	54	54	2:19	21	5:29	6:32	16:54(240)	95	9,576 (20)	60	7,182 (15)	11,491(24)	5,745 (12)	0			
14	0.9	97.8	12.25	18	20:37	120	38:32	42:16	0(0)	102	7,182 (15)	60	5,745 (12)	7,182 (15)	3,351(7)	0			
15	1.3	97.8	12.25	18	26:28	180	80:43	87:30	0(0)	103	4,309 (9)	58	2,394(5)	2,394(5)	2,154(4.5)	0.5			
16	1.1	108.9	12.25	18	4:10	4	18:34	21:28	0(0)	100	4,548 (9.5)	55	2,873(6)	4,309 (9)	2,394(5)	0			
17	1.1	101.7	27.25	18	30:18	22	42:10	49:13	0(0)	98	5,745 (12)	64	4,309 (9)	9,576 (20)	4,309 (9)	0			
18	0.9	105.6	19.75	54	1:46	13	4:35	5:51	18:51(270)	100	11,970 (25)	57	10,055(21)	14,892(3)	7,182 (15)	0			
19	1.1	94.4	19.75	54	4:12	25	8:26	10:07	15:08(220)	101	11,012 (23)	57	11,491(24)	28,728(60)	6,703 (14)	0			
20	1.1	101.7	4.75	54	3:10	24	5:45	6:54	17:02(248)	89	9,097 (19)	61	7,661 (16)	7,182 (15)	4,309 (9)	0			
21	1.1	101.7	16	36	6:31	37	8:26	9:32	18:29(252)	93	5,745 (12)	54	4,788 (10)	8,618 (18)	3,831(8)	0			
22	1.1	101.7	16	36	5:58	33	10:12	11:33	18:57(230)	13	7,661 (16)	56	6,703 (14)	8,139 (17)	6,703 (14)	0			
23	1.1	101.7	16	36	5:27	47	10:05	11:36	15:05(280)	94	7,661 (16)	55	6,224 (13)	6,224 (13)	6,224 (13)	0.2			

Tabela VI

Concentração	T (°C)	Fosfato %	H ₃ PO ₄ %	Tempo de espesamento h:min	Tempo de transição min	345 KPa (50 psi)		3447 KPa (500 psi)		Força KPa(psi) após 24 horas	Reologia da mistura		Reologia na temperatura de circulação		Gel Pa (dbf1000 ^h)		Água livre ml
						h:min	h:min	PV	Ty Pa(dbf1000 ^h)		PV	Ty Pa(dbf1000 ^h)	a 10 min	+ 1 min			
Teste Nº	%	(°C)	%	%													
1	3	126.7	16	36	18:38	24	24:38	27:47	344.7(50)	134	8,618 (18)	69	3,495(7.3)	3,591(7.5)	0,957(2)	0.05	
2	1.5	126.7	16	36	3:07	4	5:31	6:50	1654(239)	112	6,703 (14)	73	5,745 (12)	4,788 (10)	2,394(5)	0.05	
3	2.625	137.8	16	36	6:55	13	9:47	12:11	1482(2150)	129	5,266 (11)	72	3,161(6.6)	3,112(6.5)	1,197(2.5)	0.1	
4	1.875	115.6	16	36	9:58	15	10:11	11:50	1767(2286)	101	6,224 (13)	61	3,831(8)	3,831(8)	1,436(3)	0.3	
5	2.625	115.6	16	36	30:52	45	23:11	27:32	344.7(50)	129	5,266 (11)	72	3,161(6.6)	3,112(6.5)	1,197(2.5)	0.1	
6	1.875	137.8	16	36	2:15	18	5:56	7:32	1730(6250)	93	6,703 (14)	49	4,788 (10)	4,548(9.5)	0,478(1)	0.05	
7	2.625	130.6	31	36	4:12	21	10:21	15:04	1775(3272)	119	7,661 (16)	56	5,266 (11)	4,069(8.5)	0,957(2)	0.1	
8	1.875	122.8	1	36	6:58	4	11:11	13:18	1822(2640)	92	5,745 (12)	48	3,638(7.6)	3,831(8)	0,478(1)	0.5	
9	2.625	122.8	1	36	29:18	25	32:14	38:51	0(0)	106	7,182 (15)	52	3,638(7.6)	3,831(8)	0,478(1)	0.1	
10	2.250	133.9	1	36	7:09	5	7:02	8:18	2102(3249)	103	6,703 (14)	54	4,069(8.5)	4,069(8.5)	0,718(1.5)	0.1	
11	1.875	130.6	31	36	4:35	40	6:44	9:15	1699(229)	103	6,224 (13)	63	4,644(9.7)	6,703 (14)	3,351(7)	0	
12	2.25	119.4	31	36	7:00	40	14:02	18:23	7163(1042)	125	8,618 (18)	70	6,224 (13)	5,266 (11)	3,351(7)	0	
13	2.625	130.6	19.75	46	2:57	20	6:41	7:53	7384(2100)	111	10,533(22)	67	4,788 (10)	3,831(8)	2,394(5)	0	
14	1.875	122.8	12.25	26	11:42	6	13:47	16:37	1414(2052)	106	6,224 (13)	58	2,202(4.6)	3,831(8)	0,957(2)	0.5	
15	2.625	122.8	12.25	26	22:24	5	42:41	47:39	0(0)	97	6,224 (13)	45	3,831(8)	4,788 (10)	2,873(6)	0.05	
16	2.250	133.9	12.25	26	7:18	21	11:12	13:27	1250(2083)	101	6,703 (14)	44	4,692(9.8)	4,548(9.5)	0,718(1.5)	0.05	
17	2.250	126.7	27.25	26	11:39	42	16:29	24:18	3376(490)	93	5,266 (11)	54	2,873(6)	2,634(5.5)	0,957(2)	0.05	
18	1.875	130.6	19.75	46	2:05	17	5:50	7:08	1992(2891)	122	8,139 (17)	73	6,224 (13)	5,506(11.5)	7,661 (16)	0.05	
19	2.250	119.4	19.75	46	5:00	23	8:23	9:59	1886(2753)	117	11,491(24)	73	5,745 (12)	9,097 (19)	2,394(5)	0	
20	2.250	126.7	4.75	46	11:01	17	13:49	15:33	1258(2215)	135	9,097 (19)	61	0,814(1.7)	2,873(6)	0,957(2)	0.6	
21	2.250	126.7	16	36	6:37	18	9:59	12:16	1730(6252)	94	5,266 (11)	54	2,873(6)	3,591(7.5)	0,957(2)	0	
22	2.250	126.7	16	36	5:07	22	11:28	13:38	1489(216)	103	5,745 (12)	61	2,394(5)	3,112(6.5)	0,957(2)	0.05	
23	2.250	16.7	16	36	7:53	20	14:55	17:21	1262(179)	101	8,139 (17)	51	4,309 (9)	0,957(2)	0,478(1)	0.05	

REIVINDICAÇÕES

1. SISTEMA DE RETARDAMENTO À CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO ADICIONADOS A UMA PASTA DE CIMENTO PARA UM POÇO DE PETRÓLEO OU SIMILAR, caracterizado por ser constituído por uma solução de um fosfonato selecionado de derivados de ácido fosfônico de metileno e um fosfato.
5
2. Sistema de retardamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fosfato ser selecionado dos seguintes sais ou ácidos correspondentes: mono-fosfatos (orto-fosfatos PO_4^{3-} , meta-fosfatos PO_3^-), poli-fosfatos acíclicos (pirofosfatos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, tripolifosfatos $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) e poli-fosfatos cíclicos.
10
3. Sistema de retardamento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o fosfato ser selecionado de sais, preferivelmente sais de sódio ou potássio, ou de ácidos (quando eles existem) dos seguintes compostos:
ácido ortofosfórico H_3PO_4 , fosfato dihidrogeno de sódio NaH_2PO_4 , fosfato monohidrogeno de sódio Na_2HPO_4 , fosfato de sódio Na_3PO_4 , ácido pirofosfórico $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, tripolifosfato de sódio $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e ciclotrimetafosfato de sódio $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$.
15
4. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o derivado de ácido fosfônico de metileno ser um sal de cálcio e sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina-N,N,N',N'-tetra cis(metileno) ou o sal de pentasódio de ácido de etilenodiamina tetra(metilenofosfônico).
20
5. Sistema de retardamento, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o fosfato ser ácido ortofosfórico H_3PO_4 .
25
6. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por a proporção de fosfonato para fosfato ser na faixa de 2 a 4 em peso, preferivelmente na faixa de 3 a 3,5 em peso.
7. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 a 6, caracterizado por compreender ulteriormente um intensificador de retardador selecionado dos lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, ou misturas de lignosulfonatos e ácidos hidroxicarboxílicos.

8. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por compreender ainda um biopolímero.

9. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser constituído por 40% a 45% de ácido ortofosfórico, 10% a 15% do sal de cálcio e sódio de ácido fosfônico de etilenodiamina N,N,N',N'-tetra cis(metileno), e 40% a 50% do intensificador de retardamento, as percentagens sendo percentagens em peso.

10. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por ser constituído pelo sal de pentasódio de ácido fosfônico de etilenodiamina N,N,N',N4 tetrametileno (EDTMP) e ácido fosfórico.

11. Sistema de retardamento, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a proporção em peso de EDTMP/ácido fosfórico ser entre 0,6 e 0,8 e preferivelmente de cerca de 0,7.

12. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo uso na cimentação de um poço com uma pasta com base de cimento Portland sob uma temperatura de ajustamento na faixa de 50°C a 140°C.

13. Sistema de retardamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o cimento ser substituído parcial ou totalmente por gesso.

RESUMO

SISTEMA DE RETARDAMENTO À CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
ADICIONADOS A UMA PASTA DE CIMENTO PARA UM POÇO DE PETRÓLEO
OU SIMILAR

- 5 A presente invenção refere-se a um sistema para o retardamento da pega de
uma pasta de cimento de poço de campo de petróleo constituído por uma solução de um
fosfonato selecionado de derivados de ácido fosfônico de metileno e um fosfato em
particular selecionado dos seguintes sais ou ácidos correspondentes: mono-fosfatos
(orto-fosfatos PO_4^{3-} , meta-fosfatos PO_3^-), poli-fosfatos acíclicos (pirofosfatos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$,
10 tripolifosfatos $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) ou poli-fosfatos cíclicos. O sistema, preferivelmente, pode
também compreender um intensificador de retardamento e é mais particularmente
aplicável a cimentação sob temperaturas baixa e média. Adicione-se ainda que o sistema
de retardamento pode ainda ser também aplicado a pastas que contenham gesso,
substituindo total ou parcialmente o cimento.