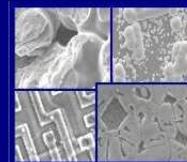




PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**EMPREGO DE ADITIVOS EM PASTAS DE
CIMENTO PARA POÇOS DE HIDROCARBONETOS
E INJEÇÃO DE CO₂: INFLUÊNCIA
NA RESISTÊNCIA À DEGRADAÇÃO POR ATAQUE ÁCIDO**

DANIEL HASTENPFLUG
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

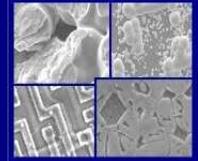
Março, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**EMPREGO DE ADITIVOS EM PASTAS DE
CIMENTO PARA POÇOS DE HIDROCARBONETOS
E INJEÇÃO DE CO₂: INFLUÊNCIA
NA RESISTÊNCIA À DEGRADAÇÃO POR ATAQUE ÁCIDO**

DANIEL HASTENPFLUG

MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Eleani Maria da Costa

CO-ORIENTADOR: PROF DR. Jairo José de Oliveira Andrade

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2012**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EMPREGO DE ADITIVOS EM PASTAS DE CIMENTO PARA
POÇOS DE HIDROCARBONETOS E INJEÇÃO DE CO₂:
INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À DEGRADAÇÃO POR
ATAQUE ÁCIDO**

CANDIDATO: DANIEL HASTENPFLUG

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

DR. JAIRO JOSÉ OLIVEIRA ANDRADE - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DRA. DENISE CARPENA COITINHO DAL MOLIN - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DR. MAURÍCIO MANCIO - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

Converse com um saco de cimento. Sempre é válido usar seu tempo com algo que, um dia, será concreto.

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

Escrever agradecimentos é sempre complicado, porque por mais que se liste, pense e revise, sempre vai faltar alguém, e por mais longa que seja a descrição do sentimento, nunca vai chegar perto do que realmente é. Caso acontecer, espero que pelos meus atos diários, todos os merecedores desses agradecimentos saibam que eu realmente sou grato por todo suporte, incentivo e ajuda.

Aos meus grandes amigos, Martimiano Krusciel Moraes e Felipe Dalla Vecchia, pelos neurônios extras e sobressalentes, braços-direitos e esquerdos, pela ajuda em tudo que foi feito, além da paciência para escutar meus desvaneios, teorias absurdas e teorias conspiratórias. Agradecimentos aos dois serão poucos.

Ao Sr. João V. Abreu, da Holcim Cimentos do Brasil, pela doação do cimento empregado neste trabalho.

Ao Sr. Denis Weddman, da Rheoset, pela doação dos aditivos empregados no desenvolvimento desta pesquisa, além das sugestões e consultorias.

À Prof^a Dr^a Eleani Maria da Costa pela orientação, amizade, incentivo e confiança e disponibilidade.

Ao Prof Dr Jairo José de Oliveira Andrade pela orientação, incentivo, disponibilidade na tese e conselhos e conversas durante o semestre.

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos pela amizade, indicação, suporte, preocupação, incentivo e a disposição da estrutura do LAMETT para a realização dos ensaios já realizados e outros que ainda serão executados. Além de estar sempre disponível para o esclarecimento de qualquer dúvida.

À Prof^a Dr^a Rosane Ligabue, pelo apoio e incentivo e possibilitar o emprego dos equipamentos do Laboratório de Caracterização de Materiais da FAQUI.

Aos Profs. Drs. Maurício Mancio, Carlos Alexandre dos Santos, Rosane Angelica Ligabue e Denise Carpena Coitinho Dal Molin pela participação na banca desta qualificação e contribuições.

Aos Prof. Dr. Rui Cremonini, Prof Dr. Wellington L. Repette e Prof Dr. Luiz Roberto Prudêncio Junior, pelo incentivo e transmissão de conhecimentos.

Ao Sr. José Eduardo da Cruz, pelo auxílio nos ensaios realizados no Laboratório de Materiais de Construção, meus agradecimentos.

Aos Sr. Sérgio Domingos Alegre (Serginho) e Sr. Vanderlei Ochôa por toda atenção e suporte no desenvolvimento e manufatura de aparatos empregados, além de todas as contribuições ao longo deste trabalho.

À Viviane de Lima e Vinícius Demétrio, obrigado pelo auxílio nas análises de TGA. Aliás obrigado é muito pouco.

Aos meus pais Jocelin da Silva Hastenpflug e Oly Hastenpflug Jr, meu irmão Oly Hastenpflug Neto, meu sobrinho Gabriel Almeida Hastenpflug e minha avó Irena da Silva Kowaleski.

Aos meus amigos que acompanharam diariamente a jornada, aguentando as sandices, o meu eu ranzinza, as versões metal de músicas inusitadas e outros heavy metal, além dos meus questionamentos a respeito de suas respectivas áreas: Felipe, Matimiano, Juliane, Gláucia, Fernanda, Cristian, Lia, Viviane, Cláudia, Andréa e Letícia Guedes.

À minha irmã escolhida, Viviane Lopes Gschwenter Santos.

Aos amigos de longa data (pré-história) Quinto, Chico, Tanara, Zeca, Louis e Guilherme.

Ao povo do Cepac, (os que ainda permanecem e os que já foram): Luciana (Luli), Letícia Hoppe, Heron, Anderson, Tatiane, Letícia Vasconcelos, Andressa Lemos, Gabriela Rockket, Adriane, Adolfo e Andressa.

A todos vocês, mais uma vez, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	21
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	25
RESUMO	27
ABSTRACT	28
1. INTRODUÇÃO	29
2. OBJETIVOS	34
2.1. Objetivos Específicos	34
2.2. Apresentação do trabalho	34
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
3.1. Sequestro e Armazenamento de Carbono	36
3.1.1. Sequestro Terrestre	37
3.1.2. Sequestro Oceânico.....	37
3.1.3. Armazenamento Geológico.....	38
3.2. Dióxido de Carbono (CO₂)	39
3.2.1. Propriedades Físicas e Químicas	40
3.3. Poços de Exploração de Petróleo e Injeção de Gás Carbônico	44
3.3.1. Cimentação	45
3.4. Pasta de Cimento	52
3.4.1. Componentes da pasta de cimento.....	59
3.4.1.1. Cimento para poços	59
3.4.1.2. Aditivos	66
3.4.1.3. Sílica Ativa	75
3.4.2. Hidratação das pastas de cimento.....	81
3.4.3. Degradação por ataque ácido da pasta cimentícia na presença de CO ₂	91
3.4.4. Propriedades mecânicas das pastas de cimento Portland.....	101
3.4.5. Porosidade e difusão	104
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	106

4.1. Considerações Gerais.....	106
4.2. Variáveis experimentais.....	106
4.3. Materiais empregados.....	109
4.3.1. Cimento.....	109
4.3.2. Aditivos Utilizados.....	109
4.3.2.1. Aditivo Redutor de Água.....	110
4.3.2.2. Aditivo desincorporador de ar.....	110
4.3.3. Sílica Ativa.....	111
4.4. Preparação das Pastas.....	112
4.4.1. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com relação a/a padrão (sem aditivos).....	112
4.4.2. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com diferentes relações água/aglomerante sem aditivos.....	113
4.4.3. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com aditivo redutor de água.....	113
4.4.4. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com aditivo desincorporador de ar.....	115
4.4.5. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com sílica ativa.....	116
4.4.6. Preparação da pasta de cimento Portland Classe G com a adição conjunta de redutor de água, sílica ativa e desincorporador de ar.....	117
4.5. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova.....	117
4.6. Ensaio e Caracterização.....	119
4.6.1. Ensaio do <i>Mini-slump</i>	120
4.6.2. Ensaio de Degradação em presença de CO ₂	121
4.6.3. Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaio de Degradação em Presença de CO ₂	123
4.6.3.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	123
4.6.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	125
4.6.3.3. Resistência à Compressão.....	127
4.6.4. Análise Estatística.....	128
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	129
5.1. Fluidez.....	129
5.2. Resistência à degradação ao ataque ácido em presença de CO₂.....	138

5.2.1. Relação água/aglomerante	138
5.2.2. Aditivo Redutor de água.....	148
5.2.3. Aditivo desincorporador de ar	161
5.2.4. Sílica ativa.....	166
5.2.5. Incorporação dos Aditivos em conjunto	175
5.3. Resistência à compressão	187
5.3.1. Relação água/aglomerante	187
5.3.2. Aditivo redutor de água	190
5.3.3. Desincorporador de ar	197
5.3.4. Sílica ativa.....	199
5.3.5. Aditivos empregados em conjunto	202
5.4. Influência do ataque ácido na resistência à compressão.....	208
5.4.1. Relação água/aglomerante	208
5.4.2. Aditivo Redutor de água.....	213
5.4.3. Aditivo Desincorporador de ar.....	218
5.4.4. Sílica Ativa	220
5.4.5. Emprego dos aditivos combinados em pastas com relação água/aglomerante 0,25 e 0,30.....	223
5.5. Análise TGA	229
6. CONCLUSÕES	239
7. TRABALHOS FUTUROS	242
8. BIBLIOGRAFIA.....	243

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Tipos de Reservatório para armazenamento geológico de CO ₂ (1): Reservatórios de óleo e gás depletados; (2) Recuperação avançada de petróleo e gás; (3) Aquíferos salinos (a) offshore e (b) onshore; (4) Recuperação avançada de metano em reservatórios de carvão. (IPCC, 2005).	39
Figura 3.2: Diagrama de fases do CO ₂ (VAN DER MEER <i>et al.</i> , 2005).	40
Figura 3.3: Densidade do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões (BACHU, 2003).	41
Figura 3.4: Viscosidade do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões (BACHU, 2003).	42
Figura 3.5: Diagrama de fases da água (CHEMICLOGIC, 1990).	43
Figura 3.6: Corte Espaço Anular: Componentes e Interfaces (BEZERRA, 2006).	45
Figura 3.7: Ilustração de possíveis estados de qualidade em uma bainha de pasta de cimento em um poço de exploração de hidrocarbonetos (THOMAS, 2004).	48
Figura 3.8: Possíveis formas de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento (a); entre o plugue de pasta de cimento e o revestimento (b); através dos poros da pasta de cimento como um resultado da degradação da mesma (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas (e); entre a pasta de cimento e a rocha (f) (GASDA <i>et al.</i> 2004).	49
Figura 3.9: Tampão: (a) Para perda de circulação e (b) de abandono (COSTA, 2004).	51
Figura 3.10: Gráfico da relação pressão do poço e densidade da pasta empregada (SUMAN e ELLIS, 1977).	57
Figura 3.11: Esquema representando a Repulsão eletrostática das partículas de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2007).	69
Figura 3.12: Esquema representando a da repulsão estérica proporcionada por aditivos a base carboxilato (MEHTA e MONTEIRO, 2007).	70
Figura 3.13: Representação do aprisionamento de ar e formação de bolhas no interior de materiais cimentícios (WHITING e NAGI, 1998).	72

- Figura 3.14: Imagem MEV do vazio formado pela incorporação de ar na matriz cimentícia, (LEY *et al.*, 2009). 73
- Figura 3.15: Esquema representando o mecanismo de ação de aditivo desincorporador de ar na superfície da bolha (STEVEN e KENNETH, 2003). 74
- Figura 3.16: Imagem de MEV representando a desestabilização da bolha através de aditivo desincorporador de ar. (a) Bolha formada; (b) e (c) Aditivo se depositando na superfície da bolha; (d), (e), (f), (g), (h) e (i) Aditivo desestabilizando a bolha e (j) Bolha estourada (LEY *et al.*, 2005). 74
- Figura 3.17: Imagem de MEV representando (a) Microestrutura da zona da interface entre matriz de cimento e agregado; (b) Microestrutura da zona de interface entre matriz de cimento e agregado com a adição de sílica ativa (BENTUR e COHEN, 1987). 77
- Figura 3.18: Esquema representando o efeito *filler* da sílica ativa em compostos cimentícios (AITCIN, 2000). 79
- Figura 3.19: (a) Desenvolvimento da microestrutura do cimento Portland, adaptado por SCRIVENER (BISHOP *et al.*, 2003). (b) Representação da curva da taxa de liberação de calor do cimento Portland, dividida em 5 etapas (adaptado de ZAMPIERI, 1989) (SOUZA, 2007). 82
- Figura 3.20: Imagem de MEV representando as morfologias típicas do C-S-H amorfo (a) PENHA, *et al.* 2007; (b) QIAO, *et al.*, 2008. 83
- Figura 3.21: Imagem de MEV representando as morfologias típicas da portlandita: (a) MÉDUCIN, *et al.*, 2007; (b) HOLLIS *et al.*, 2006. 84
- Figura 3.22: Imagem de MEV representando a morfologia típica da Etringita (LIMA, 2004). 84
- Figura 3.23: Representação da dinâmica de formação das camadas de compostos depositados ao longo do período de hidratação (SCRIVENER, 2004). . 85
- Figura 3.24: Imagem de MEV representando os diferentes Graus de hidratação do C-S-H no interior de uma pasta de cimento Portland hidratado ($a/c=0,3$ e 100 dias de idade); (DIAMOND, 2004). 86
- Figura 3.25: Imagem de MEV da microestrutura dos cristais formados devido a influência de temperaturas elevadas: a) α -C₂S, b) hillebrandita e c) jaffeita (MÉDUCIN *et al.*, 2007). 88
- Figura 3.26: Produtos silicatos formados pela influencia da temperatura e da fração molar inicial de CaO/SiO₂ e CaO/(CaO+SiO₂) (TAYLOR, 1990). 89

- Figura 3.27: Imagem de MEV da microestrutura fibrosa da xonotlita em pastas de cimento submetidas a cura em temperaturas e pressões elevadas (MÉDUCIN *et al.*, 2007). 90
- Figura 3.28: Gráfico da influência da temperatura de cura na cinética da hidratação de pastas com cimento classe G (MICHAUX *et al.*, 1990). 91
- Figura 3.29: Imagem de MEV representando o esquema da alteração da pasta de cimento devido as reações em meio CO₂ supercrítico e sua dinâmica de reações (DALLA VECCHIA, 2009). 93
- Figura 3.30:Corpos de prova de cimentos degradados por CO₂ supercrítico (adaptado BARLET-GOUEDARD *et al.*, 2007). 96
- Figura 3.31: Imagem de MEV ilustrando a formação de cristais na superfície do corpo de prova (DALLA VECCHIA, 2009). 97
- Figura 3.32: Testemunhos de aço, pasta de cimento e rocha do campo SACROC, Texas, EUA (DALLA VECCHIA, 2009 adaptado Carey *et al.*, 2007). 98
- Figura 3.33: Representação das solicitações em um poço de exploração de hidrocarbonetos (SUMAN e ELLIS, 1977). 102
- Figura 3.34: Diagrama de tensões (radial e tangencial), (CORREIA, 2009 adaptado de THIERCELIN *et al.*, 1997). 103
- Figura 3.35: Resistência à compressão da pasta de cimento classe G exposta a reações de degradação com CO₂ (DALLA VECCHIA, 2009). 104
- Figura 3.36: Imagem de MEV representando a profundidade de penetração da carbonatação e espessura da camada com precipitação de CaCO₃ na pasta de cimento classe H, no intervalo de 9 a 365 dias de exposição ao CO₂ Supercrítico (STRAZISAR *et al.*, 2008). 105
- Figura 4.1: Fluxograma representando as pastas elaboradas à base de cimento Portland Classe G com incorporação de aditivos adicionados individualmente. 107
- Figura 4.2: Fluxograma representando as pastas elaboradas à base de cimento Portland classe G com adição de aditivos adicionados em conjunto. ... 108
- Figura 4.3: Curvas de Dosagem para aditivos redutores de água. 114
- Figura 4.4: (a) Representação do molde corpos de prova de pasta de cimento; (b) corpo de prova moldado. 118

- Figura 4.6: Croqui com dimensões do tronco de cone para o ensaio de *Mini-slump* (GOMES, 2005)..... 120
- Figura 4.7: Reatores para ensaio de carbonatação acelerada em meio ácido..... 121
- Figura 4.8: Corte longitudinal do reator ilustrando a distribuição dos corpos de provas nos dois meios (DALLA VECCHIA, 2009). 122
- Figura 4.9: Cortes nos corpos de prova. (a) Corte Longitudinal; (b) e (c) Cortes transversais. 124
- Figura 4.10: Esquema representando o procedimento empregado para a medição da camada de degradação através de microscopia óptica e análise de imagens..... 125
- Figura 4.11: Prensa hidráulica para realização do ensaio de compressão (DALLA VECCHIA, 2008). 127
- Figura 4.12: (a) Corpo de prova com capeamento de enxofre; (b) dispositivo para capeamento (DALLA VECCHIA, 2008). 128
- Figura 5.1: Resultados ensaio do *mini-slump* para todas as pastas estudadas..... 131
- Figura 5.2: Influência da relação a/a na fluidez das pastas..... 132
- Figura 5.3: Influência do teor de aditivo desincorporador de ar na fluidez das pastas estudadas..... 134
- Figura 5.4: Influência do teor de sílica ativa na fluidez das pastas estudadas. 135
- Figura 5.5: Influência do teor de aditivo redutor de água na fluidez das pastas estudadas..... 137
- Figura 5.6: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da relação a/a na fluidez das pastas estudadas. 137
- Figura 5.7: Seção transversal dos corpos de prova com diferentes relações água/aglomerante ilustrando a camada alterada quimicamente do cimento (região mais escura) devido a exposição ao CO_2 por 7 dias. . 139
- Figura 5.8: Influência da relação a/a na profundidade de degradação das pastas estudadas..... 141
- Figura 5.9: Influência do meio na profundidade de degradação em pastas estudadas. 141

- Figura 5.10: Influência da interação entre a variação da relação água cimento e o meio na profundidade de degradação das pastas estudadas. 142
- Figura 5.11: Imagem de MEV mostrando a influência da relação a/c na porosidade de pastas de cimento 143
- Figura 5.12: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com relações a/a 0,40, 0,35 e 0,25. 144
- Figura 5.13: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,25. 145
- Figura 5.14: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,30. 146
- Figura 5.15: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,35. 147
- Figura 5.16: Seção transversal dos corpos de prova com a/a 0,25 e diferentes teores de aditivo redutor de água 149
- Figura 5.17: Seção transversal dos corpos de prova de cimento com a/a 0,30 e teores de aditivo redutor de água..... 151
- Figura 5.18: Perfis de carbonatação pasta com a/a 0,35 e teores de aditivo redutor de água. 153
- Figura 5.19: Profundidades da zona de degradação em pastas com relações a/a 0,44; 0,35; 0,30 e 0,25 e teores de aditivo redutor de água. 154
- Figura 5.20: Influência da interação da relação a/a e da teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂..... 155
- Figura 5.21: Imagem de MEV mostrando a porosidade de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e teores de aditivo redutor de água de 0,07% e 0,21%.156
- Figura 5.22: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com diferentes relações a/a.e incorporação de 0,21% de aditivo redutor de água: Zona de Carbonatação e Bicarbonatação. 157
- Figura 5.23: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo provas de pastas com a/a 0,25 e 0,21% de redutor de água nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂..... 158

- Figura 5.24: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,30 e 0,21% de aditivo redutor de água nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂..... 159
- Figura 5.25: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,35 e 0,21% de aditivo redutor de água nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂..... 160
- Figura 5.26: Perfis dos corpos de prova com diferentes teores de aditivo desincorporador de ar. 161
- Figura 5.27: Profundidades de degradação em pastas com incorporação de aditivo redutor de água. 162
- Figura 5.28: Influência da teor de incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂. 164
- Figura 5.29: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂..... 164
- Figura 5.30: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com diferentes relações a/a.e teores de aditivo desincorporador de ar compostas por Zona de Carbonatação e Bicarbonatação. 165
- Figura 5.31: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 1,00% de aditivo desincorporador de ar nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂. 166
- Figura 5.32: Perfis degradação de pastas com a incorporação de sílica. 167
- Figura 5.33: Profundidades de Carbonatação em pastas com incorporação de Sílica Ativa. 168
- Figura 5.34: Influência da teor de incorporação de aditivo sílica ativa na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂..... 169
- Figura 5.35: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de sílica ativa na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂. 170
- Figura 5.36: Camada de degradação em pastas relações a/a 0,44.e 20% de sílica ativa: Zona de Carbonatação e Bicarbonatação. 172
- Figura 5.37: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 10% de sílica ativa nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂..... 173

- Figura 5.38: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 20% de sílica ativa nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂. 174
- Figura 5.39: Pastas de cimento com a/a 0,25 e diferentes teores de sílica ativa e redutor de água. 176
- Figura 5.40: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica no ataque ácido em presença de CO₂. 178
- Figura 5.41: Imagem de MEV da microestrutura de pastas com relação a/a com a presença de aditivos redutores de água e sílica ativa 179
- Figura 5.42: Superfícies dos Corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, no meio CO₂ Supercrítico úmido: (a) a/a 0,44 antes de ser submetido ao ensaio (b) a/a 0,44 e 20% Sílica ativa e (c) a/a 0,25, 1,00% de Desincorporador de ar e 0,21% de redutor de água. 180
- Figura 5.43: Imagem de MEV e EDS dos precipitados formados em pasta com a/a 0,25, Desincorporador de ar 1,00%, Sílica Ativa 20% e Redutor de água 0,21%. 181
- Figura 5.44: Pastas de cimento com a/a 0,30, 1% de desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e 0,14% de redutor de água. 182
- Figura 5.45: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica no ataque ácido em presença de CO₂. 184
- Figura 5.46: Cristais formados em pasta com a/a 0,30, Desincorporador de ar 1,00%, Sílica Ativa 20% e Redutor de água 0,14%. 186
- Figura 5.47: Evolução das resistências ao longo do tempo em função da relação a/a. 187
- Figura 5.48: Influência da interação da relação água cimento e da idade na resistência à compressão. 189
- Figura 5.49: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,35) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água. 190
- Figura 5.50: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,30) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água. 191

- Figura 5.51: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,25) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água. 192
- Figura 5.52: Influência da interação entre relação a/a, idade e o teor de aditivo redutor de água na resistência mecânica de pastas com relação a/a 0,25; 0,30 e 0,35 e aditivos redutores de água. 194
- Figura 5.53: Relação entre espaço inter-granular e quantidade de água de mistura (HEWLETT,2001). 195
- Figura 5.54: Porosidade: (a) Pasta a/a 0,35, redutor de água 0,21%; (b) Pasta a/a 0,30, redutor de água 0,21%. 196
- Figura 5.55: Resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,44 ao longo do tempo em função do teor de aditivo desincorporador de ar. 197
- Figura 5.56: Influência do teor de aditivo desincorporador de ar na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44, sem e com a incorporação de aditivo desincorporador de ar. 199
- Figura 5.57: Evolução da Resistência ao longo do tempo para pastas com relação a/a 0,44 ao longo do tempo em função dos diferentes teores de sílica ativa. 200
- Figura 5.58: Influência da idade e do teor de sílica na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44, sem e com a incorporação de sílica ativa. 201
- Figura 5.59: Variação das resistências à compressão, ao longo do tempo, de pastas de cimento com a/a 0,25 e 0,30 e aditivos empregados em conjunto. . 202
- Figura 5.60: Influência da interação da idade e do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto. 204
- Figura 5.61: Influência do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão de pastas a/a 0,30 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto. 205
- Figura 5.62: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da idade na resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto. 206
- Figura 5.63: Influência da relação a/a na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e 0,25, com a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa. 207

- Figura 5.64: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da relação a/a na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e 0,25, com a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa..... 208
- Figura 5.65: Resistência à compressão de pastas de cimento submetidas ao ensaio de carbonatação aos 7 dias. 209
- Figura 5.66: Influência da interação relação a/a meio de cura na resistência à compressão aos 7 dias. 210
- Figura 5.67: Influência do meio de cura na resistência à compressão aos 7 dias... 211
- Figura 5.68: Corpo de Prova rompido no ensaio de compressão simples ilustrando o aspecto macroscópico da fratura (a) a/a 0,44; (b) a/a 0,30 Redutor de água 0,21% e (c) a/a 0,25; desincorporador de ar 1%, sílica 10%, redutor de água 0,21%. 212
- Figura 5.69: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água, submetidas ao ensaio de carbonatação durante 7 dias..... 213
- Figura 5.70: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,30 submetidas ao ensaio de carbonatação. 214
- Figura 5.71: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,35 e aditivo redutor de água, submetidas ao ensaio de carbonatação. 215
- Figura 5.72: Influência da interação da relação a/a e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água. 216
- Figura 5.73: Influência do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água. 217
- Figura 5.74: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar, submetidas ao ensaio de carbonatação acelerada..... 218
- Figura 5.75: Influência da interação do teor de aditivo desincorporador de ar e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água. 220
- Figura 5.76: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e sílica ativa, submetidas ao ensaio de carbonatação. 221

- Figura 5.77: Influência da interação do teor de sílica ativa e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água. 222
- Figura 5.78: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,25; aditivos desincorporador de ar (1,00%), sílica ativa (20%) e redutor de água (0,21%), submetidas ao ensaio de carbonatação. 224
- Figura 5.79: Influência do meio de degradação na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,25 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto..... 225
- Figura 5.80: Influência da interação entre meio e o teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,25 e os aditivos empregados em conjunto. 226
- Figura 5.81: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,30; aditivos desincorporador de ar (1,00%), sílica ativa (20%) e redutor de água (0,14%)..... 227
- Figura 5.82: Influência da interação do meio de degradação e dos teores dos aditivos incorporados em conjunto na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto..... 228
- Figura 5.83: Influência da interação do meio de degradação e dos teores dos aditivos incorporados em conjunto na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto..... 229
- Figura 5.84: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,44..... 230
- Figura 5.85: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,30..... 231
- Figura 5.86: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25..... 232
- Figura 5.87: Curva TGA da pasta de cimento relação a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar (1%)..... 233
- Figura 5.88: Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e sílica ativa (20%), íntegra 234
- Figura 5.89: Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e sílica ativa (20%), meio água saturada com CO₂ Supercrítico. 235
- Figura 5.90: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água 0,07%. 236

- Figura 5.91: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água 0,21%.236
- Figura 5.92: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,35 e aditivo redutor de água 0,07%.236
- Figura 5.93: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25, desincorporador de ar 1,00%, sílica ativa 20% e aditivo redutor de água 0,21%.....237
- Figura 5.94: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,30, desincorporador de ar 1,00%, sílica ativa 20% e aditivo redutor de água 0,14%.....238

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Cimentos Portland, especificações NBR, ASTM e API, que podem ser empregados na cimentação de poços de hidrocarbonetos (BEZERRA, 2006).	61
Tabela 3.2: Composição Química dos cimentos tipo API (API 10A, 2009).	62
Tabela 3.3: Composição Química dos Cimentos empregados para cimentação de poços no Brasil (CIMESA, 2006).	63
Tabela 3.4: Propriedades Físicas do cimento (API 10 A,2009; FREITAS, 2008; NELSON et al, 1990).	64
Tabela 3.5 - Características Físicas de cimentos para poços (NBR 9831/2006). ...	65
Tabela 3.6: Composição química típica de algumas sílicas ativas (AÏTCIN, 2000)...	76
Tabela 4.1: Composição química do cimento Classe-G (Fonte: fabricante)	109
Tabela 4.2: Características técnicas do aditivo redutor de água (Dados do fabricante, 2010).	110
Tabela 4.3: Características técnicas do aditivo desincorporador de ar (Dados do fabricante, 2010).	111
Tabela 4.4: Características técnicas da emulsão de sílica ativa (Dados do fabricante, 2010).	111
Tabela 4.5: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo redutor de água.	115
Tabela 4.6: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo desincorporador de ar.	116
Tabela 4.7: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação de sílica ativa.	116
Tabela 4.8: Pastas testada para avaliação da influência dos aditivos incorporados em conjunto.	117
Tabela 4.9: Faixas de decomposição dos produtos hidratados formados em condições normais de temperatura e pressão.	126

Tabela 5.1: Resultados Ensaio <i>mini-slump</i> para todas as pastas estudadas.....	130
Tabela 5.2: Tabela ANOVA para a influência da relação a/a na fluidez da mistura	132
Tabela 5.3: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação de aditivo desincorporador de ar na mistura.....	133
Tabela 5.4: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação de sílica ativa na mistura	134
Tabela 5.5: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação aditivo redutor de água na mistura.	136
Tabela 5.6: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com diversas relações a/a.....	140
Tabela 5.7: Tabela ANOVA para a influência da relação a/a na resistência ao ataque ácido do CO ₂	140
Tabela 5.8: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e diversos teores de aditivo redutor de água.	150
Tabela 5.9: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,30 e diversos teores de aditivo redutor de água.	151
Tabela 5.10: Dimensões das Camada de Degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,35 e diversos teores de aditivo redutor de água.	153
Tabela 5.11: Tabela ANOVA para a influência e da incorporação do aditivo redutor de água em pastas com a/a variáveis na resistência ao ataque ácido do CO ₂	155
Tabela 5.12:Dimensões das Camada de Degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e diversos teores de aditivo desincorporador de ar. ..	162
Tabela 5.13: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido do CO ₂	163
Tabela 5.14: Medidas camadas de degradação pastas com sílica ativa incorporada.	167
Tabela 5.15: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido do CO ₂	169
Tabela 5.16: Medidas camadas de degradação pastas com relação a/a 0,25, 1,00% de desincorporador de ar, teores diversos de sílica ativa e redutor de água.	177

- Tabela 5.17: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência ao ataque ácido do CO₂ de pastas com a/a 0,25. 177
- Tabela 5.18: Medidas camadas de degradação das pastas com relação a/a 0,25 e 0,30 com aditivos empregados em conjunto ou puras 182
- Tabela 5.19: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à carbonatação de pastas com a/a 0,30. 183
- Tabela 5.20: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar, sílica ativa e aditivo redutor de água na resistência à carbonatação..... 185
- Tabela 5.21: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar, sílica ativa e aditivo redutor de água na resistência à carbonatação..... 188
- Tabela 5.22: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água em pastas com relação a/a 0,25; 0,30 e 0,35 na resistência à compressão..... 194
- Tabela 5.23: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão..... 198
- Tabela 5.24: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão. 200
- Tabela 5.25: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos em conjunto em pastas com relação a/a 0,25 e aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à compressão. 203
- Tabela 5.26: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos em conjunto em pastas com relação a/a 0,30 e aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à compressão. 205
- Tabela 5.27: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão. 207
- Tabela 5.28: Tabela ANOVA para a influência da carbonatação na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44; 0,40; 0,35; 0,30 e 0,25 210
- Tabela 5.29: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo aditivo redutor de água em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão..... 216

- Tabela 5.30: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação..... 220
- Tabela 5.31: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,44 e sílica incorporada na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação..... 222
- Tabela 5.32: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão..... 225
- Tabela 5.33: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão..... 228
- Tabela 5.34: Tabela ANOVA para a comparação das pastas com a incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 e 0,30 na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação. 229

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Aluminato tricálcico ou celita	C ₃ A
<i>American Petroleum Institute</i>	API
<i>American Society for Testing and Materials</i>	ASTM
Análise Termogravimétrica	TGA
Análise de Variância	ANOVA
<i>Carbon Capture and Storage</i>	CCS
Cimentos para poços petrolíferos	CPP
Corpo de Prova	CP
Desincorporador de ar	D.AR
Difração de Raios-X	DRX
<i>Enhanced Oil Recovery</i>	EOR
Etringita - Trisulfoaluminato de cálcio hidratado	AFt
Ferro aluminato tetracálcico ou Brownmillerita ou ferrita	C ₄ AF
<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>	IPCC/ONU
<i>International Energy Agency</i>	IEA
Microscopia óptica	MO
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
<i>Mineral Yearbook</i>	MYB
Norma Brasileira	NBR

Portlandita, hidróxido de cálcio	CH
Relação água/aglomerante	a/a
Relação água/cimento	a/c
Redutor de Água	R. H ₂ O
Sílica Ativa	SIL
Silicato dicálcico ou Belita (Ca ₂ SiO ₄)	C ₂ S
Silicato tricálcio ou Alita (Ca ₃ SiO ₅)	C ₃ S -
Silicatos de cálcio hidratados	C-S-H
<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>	UNFCCC

RESUMO

HASTENPFLUG, Daniel. **Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO₂: Influência na resistência à degradação por ataque ácido**. Porto Alegre. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As mudanças climáticas têm gerado preocupação mundial a respeito da emissão de gases de efeito estufa, em especial a liberação de gás carbônico na atmosfera. Assim, vem-se desenvolvendo tecnologias que visam à mitigação desses gases, para conter o aquecimento global. O sequestro geológico de carbono tem sido apontado como uma das formas mais importantes para se alcançar este objetivo. Entretanto, pesquisas demonstram que ao se injetar o gás carbônico em formações rochosas sedimentares, aquíferos salinos, jazidas de carvão e campos de exploração de petróleo maduros ou abandonados, o meio se torna mais agressivo e os materiais empregados na construção dos poços estão sujeitos a ataques ácidos que podem comprometer sua integridade, possibilitando o vazamento deste gás e ocasionais contaminações. Observa-se que a bainha de cimento classe G, importante para isolar os demais componentes do poço e as zonas de produção, pode degradar-se em um período de tempo muito menor do que a vida útil projetada para o poço devido ao ataque ácido em presença de CO₂. Para aumentar o desempenho da pasta, podem ser empregadas substâncias, normalmente chamadas de aditivos, que modificam as propriedades do compósito cimentício. O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência ao ataque ácido nas pastas de cimento, empregados individualmente e em conjunto. Pastas com diferentes teores de aditivos foram submetidas a ensaios de carbonatação em meio ácido, em dois meios de degradação, CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, nas condições de temperatura e pressão de 70°C e 15 MPa, respectivamente, durante o período de 7 dias. Para determinar o efeito da utilização dos aditivos, sobre a composição da matriz cimentícia, foram empregados análise termogravimétrica (TGA), além do emprego de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), para análises microestruturais. Também foram avaliadas as alterações na resistência à compressão. Resultados mostram que todas as propriedades mecânicas são melhoradas com o emprego dos aditivos testados, enquanto a resistência ao ataque químico em presença de CO₂ apresenta resultados positivos em pastas aditivadas com redutor de água e desincorporador de ar e com o emprego de todos em conjunto. Entretanto, a incorporação de sílica, individualmente, proporciona redução na resistência à degradação em presença de CO₂.

Palavras-Chaves: Cimento classe G, Aditivos, Armazenamento Geológico de CO₂

ABSTRACT

HASTENPFLUG, Daniel. **Employment of admixtures in cement pastes for oil and injection of CO₂ wells: Influence on the acid attack's degradation mechanism.** Porto Alegre. 2012. Doctor Thesis. Graduate Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University Of Rio Grande Do Sul.

The issue of greenhouse gases particularly the emission of carbon dioxide into the atmosphere, has concerned the world opinion about climate changing. Therefore new technologies to diminish these gases have been developed in order to restrain global warming. Geologic carbon sequestration is been appointed as one effective way to achieve this goal for a short period of time. However, researches show that when injecting carbon dioxide into sedimentary geological formations, deep saline aquifers, coal seams and depleted or abandoned fields of oil exploration the environment becomes more aggressive and the material used in oil well construction is subjected to successive chemical attacks, which may compromise its integrity, allowing gas leakage and occasional contamination. It has been observed that class G cement paste may suffer some degradation in a shorter period of time than expected oil well service life due to a chemical attack in presence of CO₂. The cement paste plays an important role in isolating other well components from the production areas. Thence, admixtures, which modify cement compound properties, may be used in order to increase the slurry performance. The purpose of this paper is to determine the changes caused by adding these substances into properties of cement paste, both fresh and hardened. Also, it is necessary to study the influence of water reducing anti-foam and silica fume admixtures on the resistance to carbonation in cement pastes whether they are used individually whether together. Different amount of admixtures pastes have been subjected to carbonation tests in acid environment in two degradation environments – wet superficial CO₂ and water saturated with CO₂ – at temperature and pressure conditions of 70° C and 15MPa respectively during a 7 day time period. Differential thermal analysis (TGA) and the use of optical microscopy scanning electron (SEM) were used to determine the matrix changes of cement paste induced by the incorporation of admixtures. Changes in the strength were also evaluated. Results showed that all mechanical properties were improved with the use of admixtures tested, while the resistance to carbonation showed positive results in low w/c pastes, anti-foam and all the admixtures together. However, silica fume incorporation, individually and water reducing admixture provided a decrease of resistance to degradation in CO₂ presence.

Key-words: Oilwell cements, admixtures, geologic sequestration

1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂), de gás metano e de óxido nitroso na atmosfera está intimamente ligado à Revolução Industrial. Antes, a atividade produtiva era realizada por poucas pessoas e com o emprego de ferramentas e máquinas simples. Iniciado no século XVIII, este conjunto de atividades artesanais passou a empregar máquinas a vapor, que usavam o carvão abundante na Inglaterra, o que possibilitou o aumento da produção. Com a evolução das máquinas, com o passar dos anos, o principal combustível tornou-se o petróleo. O tempo passou e os outros países também se industrializaram, e a produção industrial vem aumentando exponencialmente. Consequentemente, as emissões de gases poluentes aumentaram e as taxas tendem a aumentar ao longo dos anos.

Sabe-se que o aumento da concentração global de dióxido de carbono ocorre principalmente devido ao uso de combustíveis fósseis como derivados de petróleo, gás natural e carvão. Também, a alteração no uso do solo, devido às mudanças nas práticas utilizadas na agricultura, colaborou para o aumento da concentração de gás metano e de óxido nitroso na atmosfera (BACHU, 2000; SOLOMON, 2006; WILDENBORG e LOKHORST, 2005).

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas da Organização das Nações Unidas (*Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC/ONU*, 2007) e TRIPATI *et al.* (2009), o crescimento da concentração global de dióxido de carbono se elevou de 280 ppm, em uma época pré industrial, para 387 ppm em 2009. Nos últimos 800.000 anos, a concentração atmosférica natural de CO₂ variou de 180 à 280ppm. Também mostra que a taxa anual de crescimento da concentração deste gás vem aumentando cada vez mais (IEA, 2010). O nível atual de emissões de gás carbônico encontra-se em mais de 30,6 Gt (IEA, 2010). Devido à constante expansão industrial e a falta de medidas para evitar essa liberação na atmosfera, estima-se que as emissões serão de 50% a 250% maiores até 2050 (IEA,

2010). Este aumento de concentração de gases tem como principal consequência o aquecimento global, que desencadeia as alterações climáticas.

Um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da temperatura é o efeito estufa (BACHU e ADAMS, 2003; BACHU, 2002). Este fenômeno corresponde à reflexão de parte da radiação que incide na crosta terrestre e é absorvida por gases presentes na atmosfera. Desta forma, parte do calor fica retida e acumulada, não sendo liberada para o espaço. Na proporção adequada, é essencial para a manutenção da vida do planeta; entretanto, quando ocorre um aumento do efeito estufa, desestabiliza-se o equilíbrio energético no planeta e ocorre o aquecimento global.

O aumento da temperatura tem como consequências o derretimento das calotas polares, aumento do nível dos oceanos, mudança nos regimes de chuvas (abundância de chuvas em algumas regiões, secas em outras), danos à agricultura, problemas na geração de energia elétrica, desertificação de terras hoje em dia férteis, aumento da incidência de doenças tropicais (dengue, malária, febre amarela), entre outros problemas (GASDA, 2004; HUET, FULLER e PRÉVOST, 2006; PIRI, FULLER e PRÉVOST, 2005).

A primeira tentativa para a regulamentação para a redução das emissões de CO₂ foi o Protocolo de Kyoto. Assinado inicialmente em 11 de dezembro de 1997 passou a vigorar em 16 de fevereiro de 2005. Este tratado é um conjunto de compromissos rígidos visando a reforma dos sistemas geradores de energia e meios de transporte, através do incentivo ao emprego de fontes de energia alternativas, limitando a emissão do metano na atmosfera através de sistemas de gerenciamento e controle de resíduos, preservação de florestas e incentivo a métodos alternativos de controle de emissão de resíduos (sequestros de carbono). A meta desejada era que os países participantes reduzissem suas emissões para níveis próximos às taxas emitidas no ano de 1991, com uma tolerância de 5% (UNFCCC, 2007).

Para se reduzir a emissão de gases nocivos, principalmente o CO₂, vem-se procurando desenvolver e aplicar novas formas de energia não poluentes (WILDENBORG, 2005). São exemplos deste tipo de fonte a energia solar, a energia eólica e a energia elétrica. Entretanto, não se pode alterar a matriz energética da maioria dos processos industriais em um curto prazo. Desta maneira, o consumo de

combustíveis fósseis continua alto e passou-se a desenvolver métodos para evitar que o CO₂ seja lançado à atmosfera.

Uma das formas mais eficientes e promissoras, devido à sua capacidade de volume e duração de armazenamento é o sequestro do carbono (CAILLY, 2005; KETZER, 2006; WILDENBORG, 2005). Este processo consiste na captura e separação do CO₂, antes que as emissões sejam lançadas à atmosfera, e sua posterior injeção em um reservatório, que pode ser uma bacia de rochas sedimentares, um aquífero salino, um poço de petróleo depletado (quase extinto), uma jazida de carvão ou gás natural, e até no fundo do oceano (CUNHA e SANTAROSA, 2006; GOZALPOUR, REN e TOHIDI, 2005). Estes reservatórios, na maioria das vezes, encontram-se em profundidades que variam de 800 a 6500m, apresentando condições de pressão e temperatura elevadas e variáveis.

Além de serem empregados como reservatórios de CO₂, os campos de óleo e gás e as camadas de carvão, quando utilizados como reservatórios de CO₂, podem trazer vantagens econômicas. A injeção do CO₂ pode ser empregada no processo de recuperação avançada de óleo, quando injetadas em reservas de petróleo. Também ao ser inserido nas reservas de carvão, além do armazenamento, extrai o metano adsorvido nas camadas desse composto (KETZER, 2006). Segundo WILDENBORG (2005) os processos relacionados à captura e armazenamento de CO₂ (*Carbon Capture and Storage, CCS*) vem sendo desenvolvidos, a partir do início dos anos 90, de forma teórica e prática, com a realização de testes práticos em poços e reservatórios pilotos como o Sleipner (Noruega), Weyburn (Canadá), In Salah (Argélia), Snohvit (Noruega), Gorgon (Austrália), entre outros.

Apesar de ser uma excelente opção para a mitigação de CO₂, o CCS pode causar uma série de impactos ambientais caso o gás injetado vaze e retorne para a superfície (GASDA e CELIA, 2005; CAILLY *et al.*, 2005; TSANG *et al.*, 2007). Além do retorno para a atmosfera, pode causar a contaminação de reservas de água potável, morte da fauna e da flora. Estas fugas podem ocorrer por falhas na formação rochosa ou falha na construção ou no material empregado no poço.

Por esta razão, as técnicas de construção (perfuração, centralização e colocação da tubulação e cimentação) e os materiais empregados nos poços para a exploração de hidrocarbonetos e, em determinado momento, para a injeção de CO₂, devem ser adequados e resistentes às solicitações físico-químicas as quais serão

submetidas(CAILLY, 2005). A principal responsável pela proteção do poço destes esforços mecânicos e ataques químicos é a pasta de cimento endurecida.

A pasta de cimento é empregada no isolamento hidráulico do poço e localiza-se no espaço anular entre o tubo de aço de revestimento do poço e a perfuração nas formações rochosas. Deve possuir resistência mecânica adequada para garantir as solicitações estruturais do poço e das formações durante a vida útil do poço: exploração dos hidrocarbonetos, injeção do CO₂ e armazenamento por longos períodos de tempo (CAILLY, 2005). Este material também é utilizado nas atividades de tamponamento do poço, necessárias para as operações de perfuração, exploração e abandono (DUGUID, 2005; TAKU, FRIEDMANN e HERZOG, 2006).

O anel cimentício se degrada devido ao ataque ácido, principalmente pela reação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) da pasta de cimento com o ácido carbônico (H₂CO₃), que se forma pela dissolução do CO₂ injetado nos reservatórios na água (ou solução salina) presente nas formações geológicas. Este ataque químico tende a degradar a pasta de cimento de maneira rápida e contínua (FERNÁNDEZ BERTOS, 2005; HARTMANN, 1999; BARLET-GOUÉDARD *et al.*,2007; KUTCHUCO *et al.*, 2007; SCHERER *et al.*, 2005; CAREY *et al.*, 2007; BERTOS *et al.*, 2004; CAILLY *et al.*, 2005; GARCÍA-GONZÁLES *et al.*, 2008; THIERY *et al.*, 2007; ANSTICE *et al.*, 2005; VALLS e VÁZQUEZ, 2001; SULLIVAN-GREEN *et al.*, 2007; ROCHELLE *et al.*, 2004; DALLA VECCHIA, 2009, MORAES, 2012).

Estudos realizados recentemente (BARLET-GOUÉDARD *et al.*,2007; KUTCHUKO, 2007; DALLA VECCHIA, 2009, MORAES, 2012) mostram que os cimentos normatizados (NBR 9831, 2006 e API, 2002) empregados para a construção de poços para a exploração de hidrocarbonetos não são adequados para armazenamento geológico em longo prazo. As pastas resultantes do emprego destes aglomerantes não possuem resistência suficiente aos ataques químicos que ocorrem devidos ao ambiente crítico de degradação, com pressões, temperaturas e concentração de ácido carbônico elevados, ao qual o material é exposto.

Diante deste alerta, vem-se estudando e desenvolvendo compostos cimentícios de diversas naturezas, seja através da elaboração de novos tipos de aglomerantes ou através da incorporação de aditivos que promovam uma maior resistência ao ataque químico causado pela inclusão do CO₂ supercrítico no meio de exposição. Apesar de existirem trabalhos (JUPE *et al.*, 2008; BARLET-GOUÉDARD

et al., 2007; BENGÉ, 2005; STRAZISAR *et al.*, 2009; SANTRA *et al.*, 2011) que avaliam a resistência à degradação da pasta de cimento aditivada em meio ácido, estes não conduziram um estudo sistemático objetivando verificar a contribuição do aditivo para que o sistema alcance, ou não, uma redução na profundidade da camada de degradação.

Com a disponibilização de materiais mais adequados, espera-se a construção de poços mais duradouros, resistentes à degradação ao CO₂, evitando possíveis impactos ambientais devido ao vazamento deste gás. Isto contribui para uma maior confiabilidade no emprego do armazenamento geológico de carbono como uma tecnologia eficaz e segura para mitigação da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera.

O emprego de aditivos na confecção de pastas de cimento para a cimentação de poços para a exploração de hidrocarbonetos dá-se devido à necessidade de adequação das propriedades da mistura para alcançar as propriedades necessárias para um preenchimento de boa qualidade do poço de injeção de CO₂. Existem poucos trabalhos (JUPE *et al.*, 2008; BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007; BENGÉ, 2005; STRAZISAR *et al.*, 2009; SANTRA *et al.*, 2011) que analisam o desempenho frente à degradação ao meio ácido de sistemas de pastas de cimento aditivadas, por já ter uso comum na construção de poços de hidrocarbonatos (NELSON, 1990) ou no desenvolvimento de novos sistemas cimentícios (BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007). Entretanto, não existem pesquisas que desenvolvam um estudo sistemático da influência dos aditivos aqui estudados, incorporados individualmente ou em conjunto, e da variação de suas quantidades, no comportamento das pastas aditivadas frente ao ataque químico provocado pelo CO₂ supercrítico na presença de água.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo verificar a influência de aditivos (sílica ativa, redutor de água e desincorporador de ar) empregados de maneira individual ou em conjunto, na resistência ao ataque químico provocado pelo CO₂ supercrítico, em condições de armazenamento geológico de carbono.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a evolução da degradação das pastas de cimento aditivadas expostas ao CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, em condições de pressão e temperatura semelhantes às encontradas nos poços para injeção do CO₂;
- Avaliar o efeito dos aditivos, de forma individual ou pela combinação dos mesmos, na microestrutura e na resistência à degradação das pastas aditivadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e análise termogravimétrica (TGA);
- Avaliar o comportamento da resistência à compressão em função da incorporação de aditivos antes e após à exposição ao CO₂.

2.2. Apresentação do trabalho

O trabalho está estruturado em cinco capítulos:

No Capítulo 1 faz-se uma introdução do tema e a apresentação da justificativa para o estudo.

O Capítulo 2 apresenta-se os objetivos da pesquisa.

O Capítulo 3 traz uma revisão bibliográfica a respeito do armazenamento do carbono, das propriedades do dióxido de carbono em ambiente geológico, da

construção de um poço de exploração de hidrocarbonetos e das operações de cimentação. Também apresenta de forma mais aprofundada a pasta empregada na completação destes poços, seus componentes e suas propriedades, assim como os ensaios realizados para a sua avaliação.

No Capítulo 4 apresenta-se a metodologia e os materiais empregados durante esta pesquisa.

Enquanto no Capítulo 5, são mostrados os resultados assim como as discussões em torno destes dados.

As conclusões a partir dos resultados obtidos estão listadas no Capítulo 6.

O Capítulo 7 traz as sugestões de trabalhos futuros a serem executados a partir desta tese.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura a respeito do armazenamento de carbono, dos poços de extração de hidrocarbonetos e injeção de gás carbônico, revisando seus componentes e operações de cimentação. Também são apresentados os materiais empregados para a confecção das pastas de cimento, com suas características e propriedades mecânicas.

3.1. Sequestro e Armazenamento de Carbono

Segundo KETZER (2006), RAVAGNANI (2007), WILDENBORG e LOKHORST (2005), o sequestro e armazenamento de carbono consistem na remoção do gás poluente, que seria emitido ou que permaneceria na atmosfera, e sua deposição em um meio adequado, por um longo período, sem provocar nenhum impacto ambiental. Sabe-se que o sequestro de dióxido de carbono pode ser realizado de maneira direta e indireta (KETZER, 2006).

O sequestro direto acontece quando o gás é capturado no ponto de geração do poluente, antes de ser emitido para a atmosfera, através de processos químicos ou físicos, seguido de um armazenamento em formações geológicas ou oceanos, por um período de milhares de anos. Já no sequestro indireto, o CO₂ é capturado diretamente da atmosfera, por meio da absorção do gás pelo processo de respiração anaeróbica de bactérias e de fotossíntese das plantas, além da fixação de carbono no solo.

A literatura especializada aponta três formas de sequestro indireto de gás carbônico: terrestre, oceânico e geológico. Suas particularidades serão descritas a seguir.

3.1.1. Sequestro Terrestre

A forma mais comum e natural de sequestro de gás carbônico é o chamado sequestro terrestre. É uma forma de armazenamento indireto que é realizado na fase de crescimento das florestas, onde a vegetação necessita de grande quantidade de gás carbônico para se desenvolver.

Segundo CHADWICK *et al.*(2004), são retiradas da atmosfera de 150 a 200 toneladas de carbono por cada hectare de floresta em formação. Entretanto, esta forma de aprisionamento não tem grande desempenho, pois, por exemplo, seriam necessários dois milhões de hectares de floresta em desenvolvimento para sequestrar 70 anos de emissão de uma termoeletrica a base de carvão, que lança cerca de 200 Mt de CO₂ por ano. Para se sequestrar 1Gt é necessário uma área de 40.000 km² de florestas (ENU, 2003). Também se afirma que após a vegetação atingir um estágio de crescimento, aproximadamente a mesma quantidade de dióxido de carbono absorvido pela fotossíntese será liberada pelo processo de respiração.

3.1.2. Sequestro Oceânico

Outra forma de captura de carbono que possui uma grande capacidade de armazenamento é o sequestro oceânico. Consiste na injeção direta do CO₂ a uma determinada profundidade no oceano. As condições de pressão e temperatura nesta profundidade fazem que o CO₂ se condense, formando um líquido imiscível e mais denso que a água do mar, formando verdadeiras lagoas de CO₂ líquido (LAKO, 2002 e EPRI, 1999).

Segundo KETZER (2006), a capacidade de estocagem em oceanos é impossível de se determinar, mas estima-se que o sequestro em ambiente marinho tem tanta capacidade ou mais do que os calculados nos reservatórios geológicos. Modelos matemáticos computacionais preveem que cerca de 30 a 60% do CO₂ armazenado a uma profundidade de 1500 m, permanecerão aprisionados após 500 anos, enquanto essa quantidade seria de 50 a 90%, caso o armazenamento acontecesse a 3000 m de profundidade.

Entretanto, LAKO (2002) e EPRI (1999) afirmam que este tipo de sequestro de CO₂ tende a ser uma solução de médio prazo, porque o gás pode voltar à tona em quantidades significativas em um horizonte de algumas poucas centenas de anos. Também este tipo de sequestro possui bastante resistência para o seu emprego, visto que não se sabe precisamente os efeitos causados pela formação de uma lagoa de CO₂ ao ambiente marinho e os impactos consequentes.

3.1.3. Armazenamento Geológico

O armazenamento geológico consiste na injeção de CO₂ em um tipo de estrutura situada na litosfera terrestre, retornando, assim, o carbono para o subsolo. De acordo com BACHU (2000) e RAVAGNANI (2007) estas bacias para serem caracterizadas como locais ideais para o sequestro devem possuir características adequadas quanto ao tectonismo, regime geotérmico, presença de água na formação rochosa e existência de meios que possibilitariam o armazenamento, reagindo com o CO₂ injetado (minerais, reservatórios de hidrocarbonetos, poços de petróleo depletados, leitos de carvão, aquíferos salinos, estruturas salinas).

O aprisionamento do CO₂ ocorre através de mecanismos físicos, que podem impedir que o gás retorne para a superfície devido à barreira de camadas rochosas de baixa permeabilidade ou camadas estratificadas que reduzem a velocidade de migração do gás carbônico, possibilitando o acontecimento de reações químicas que resultam em produtos carbonatados, transformando o fluído gasoso em um produto sólido (BACHU *et al.*, 1994). Também pode ficar aprisionado em vazios ou em aquíferos salinos ou ainda em reservas de hidrocarbonetos. Os tipos de reservatórios estão representados na Figura 3.1.

Estima-se que os reservatórios geológicos têm capacidade de armazenamento de cerca de seis vezes o volume da quantidade de emissão estimada acumulada até o ano de 2050.

No item seguinte, apresentam-se as características do dióxido de carbono quando submetido a pressões e temperaturas encontradas nos reservatórios para o armazenamento de carbono.

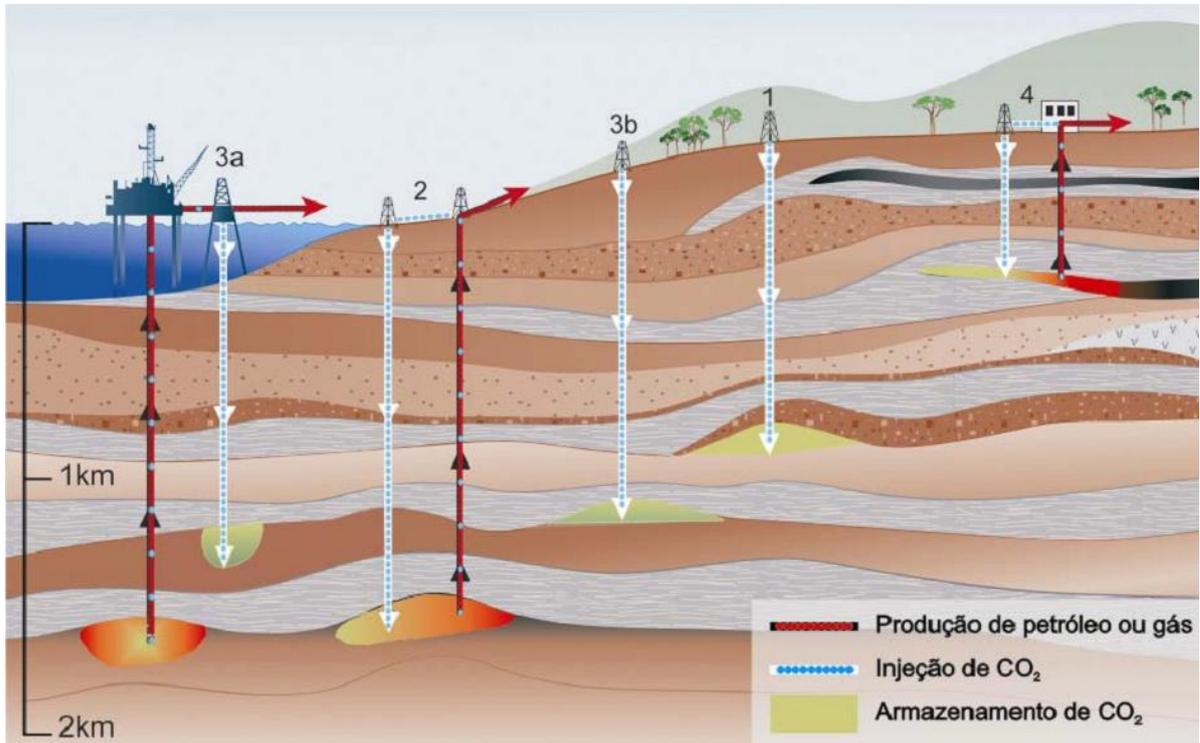


Figura 3.1: Tipos de Reservatório para armazenamento geológico de CO₂ (1): Reservatórios de óleo e gás depletados; (2) Recuperação avançada de petróleo e gás; (3) Aquíferos salinos (a) offshore e (b) onshore; (4) Recuperação avançada de metano em reservatórios de carvão. (IPCC, 2005).

3.2. Dióxido de Carbono (CO₂)

O CO₂ é um gás presente na atmosfera terrestre. Normalmente este é resultante dos processos de respiração dos seres vivos e da decomposição da matéria orgânica. Caso o ciclo natural não tivesse interferência humana, este gás seria consumido pela fotossíntese do reino vegetal (IPCC, 2005).

Entretanto, devido às atividades industriais e à conseqüente queima de combustíveis fósseis, uma grande quantidade é emitida de maneira artificial. A seguir serão descritas as propriedades físicas e químicas do gás carbônico nas condições de pressão e temperatura encontradas nos poços de injeção.

3.2.1. Propriedades Físicas e Químicas

Como todo o material, conforme a variação das condições de pressão e temperatura o gás carbônico muda suas propriedades físicas, conforme o diagrama de fases mostrado na Figura 3.2.

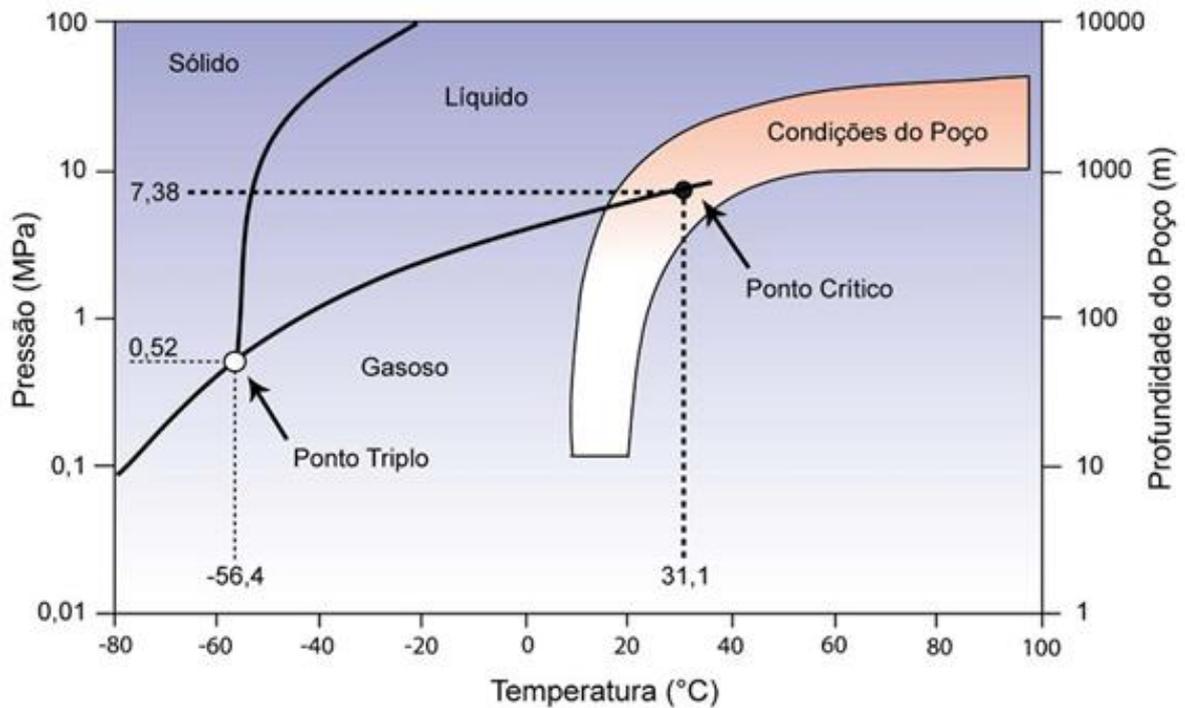


Figura 3.2: Diagrama de fases do CO₂ (VAN DER MEER *et al.*, 2005).

Em condições normais de pressão e temperatura (1 atm e 25°C), encontra-se no estado gasoso, enquanto em baixas temperaturas, no estado sólido. Na faixa de temperatura que varia de -56,4°C (ponto triplo) a 31,1°C (ponto crítico), o CO₂ passa de vapor para líquido, aumentando a pressão.

A maioria dos locais apontados como possíveis reservatórios para a injeção de gás carbônico visando o armazenamento geológico encontra-se em profundidades maiores que 800m. Como a temperatura varia em um gradiente geotérmico de 30°C/km e a pressão aumenta aproximadamente 10 MPa/km, o CO₂ é encontrado em um estado supercrítico, a temperaturas maiores que 31,1°C e a pressões maiores de 7,38 MPa (MARINI, 2007; IPCC, 2005; BACHU 2000; BACHU 2002; BACHU, 2003).

Segundo VAN DER MEER (2005), o gás carbônico no estado supercrítico é um solvente de compostos orgânicos, apolar, com viscosidade e densidade influenciadas pela temperatura e pela pressão. Nas condições de reservatório, o fluido se encontra como uma mistura de fases líquidas e gasosas, possuindo uma compressibilidade semelhante à de um gás e densidade maior que a da água líquida. A densidade deste fluido, em condições normais, é de $1,87 \text{ kg/m}^3$, enquanto que nas condições das maiorias dos locais empregados para o armazenamento geológico, fica na faixa de 600 e 800 kg/m^3 (BACHU, 2003; KETZER, 2006). A Figura 3.3 mostra as variações da densidade do CO_2 em função da temperatura e da pressão.

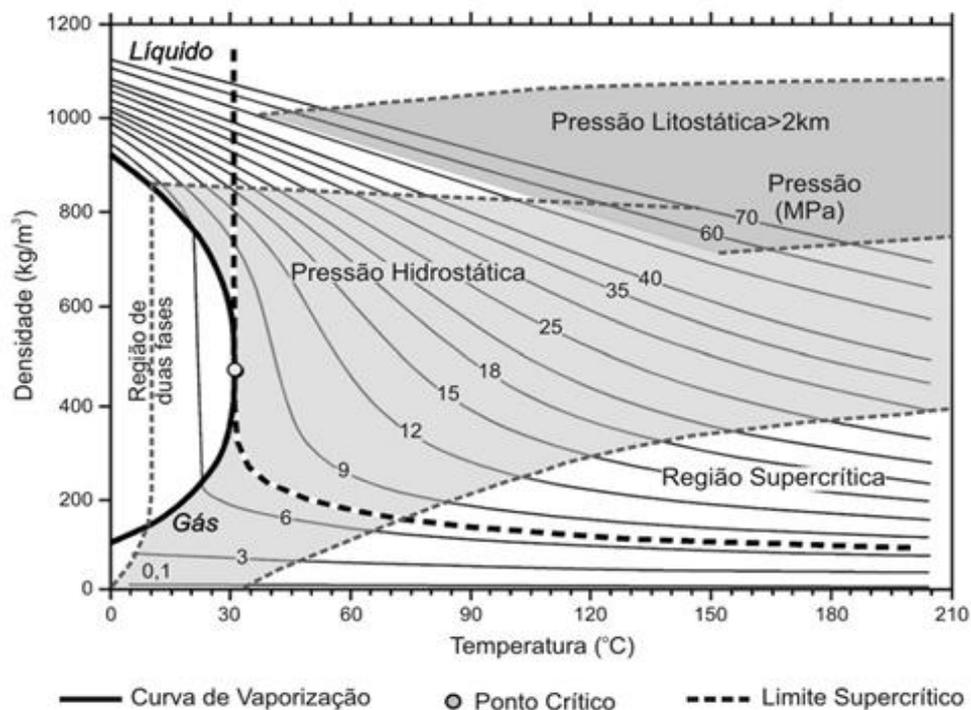


Figura 3.3: Densidade do CO_2 em diferentes temperaturas e pressões (BACHU, 2003).

A viscosidade do fluido supercrítico apresenta uma redução devido ao aumento da temperatura e da pressão, devido ao aumento da profundidade do local de sequestro (IPCC, 2005). Essa variação pode ser verificada no diagrama representado na Figura 3.4. Segundo NORDBOTTEN *et al.* (2005) e o IPCC (2005), um fluido menos viscoso torna a migração pelos poros da rocha mais fácil, facilitando o deslocamento pelo reservatório.

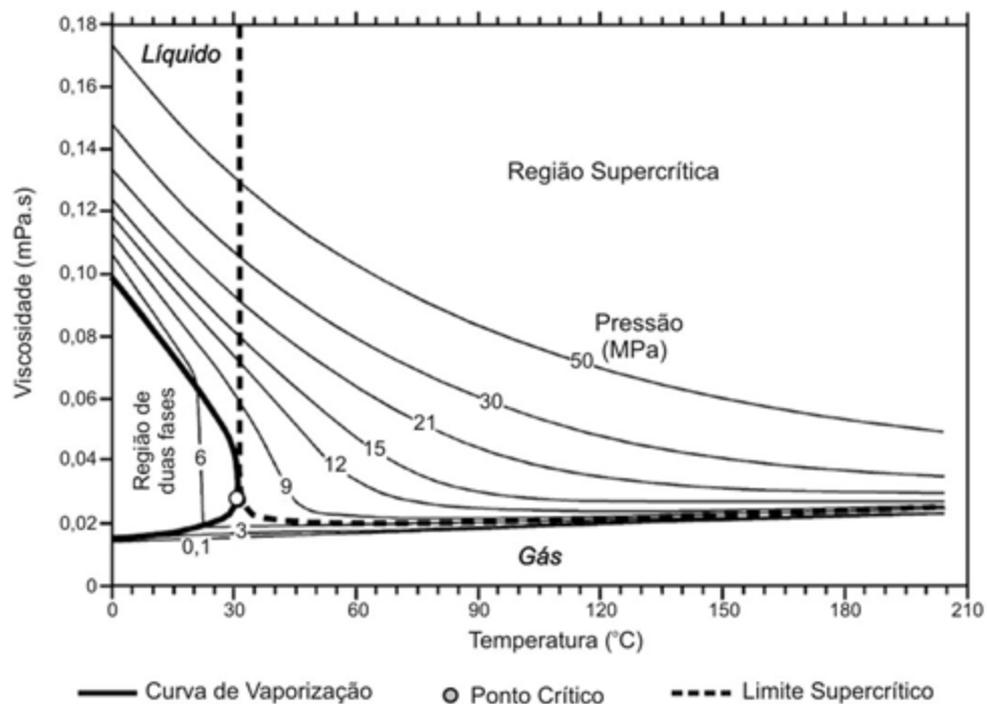


Figura 3.4: Viscosidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (BACHU, 2003).

As condições de pressão e temperatura são determinadas pela profundidade do poço. Sabe-se que os extratos reservatórios estão localizados em faixas que vão da superfície até 7.000m de profundidade. Entretanto, a maioria dessas reservas (80%) começa a partir de 800m e a maioria dos poços é perfurada até 1.500m (BARLET-GOUÉDARD, 2007; VAN DER MEER, 2005; MARINI, 2007). Tem-se registros de reservatórios com valores médios de 70 MPa e de 175° C, mas já foram observados reservatórios com temperatura de 280° C e pressão máxima de 140 MPa (VAN DER MEER, 2005).

Para fins de aprisionamento geológico, quanto maior a densidade do CO₂ mais eficiente será o processo, pois quanto mais denso for o fluido mais difícil será a migração do gás para a superfície (BACHU, 2003).

Contudo, nas formações rochosas não se encontra apenas rochas e minerais. São observados água e agentes biológicos que influenciam no comportamento do gás carbônico, e principalmente o primeiro afeta o comportamento do gás, a interação dele com o meio e a dinâmica do sistema de degradação.

A água é o solvente universal, capaz de dissociar diversas substâncias, como por exemplo, o gás carbônico. Seu estado físico varia conforme as condições de

temperatura e pressão nas quais está submetida. A Figura 3.5 mostra o diagrama de fases da água.

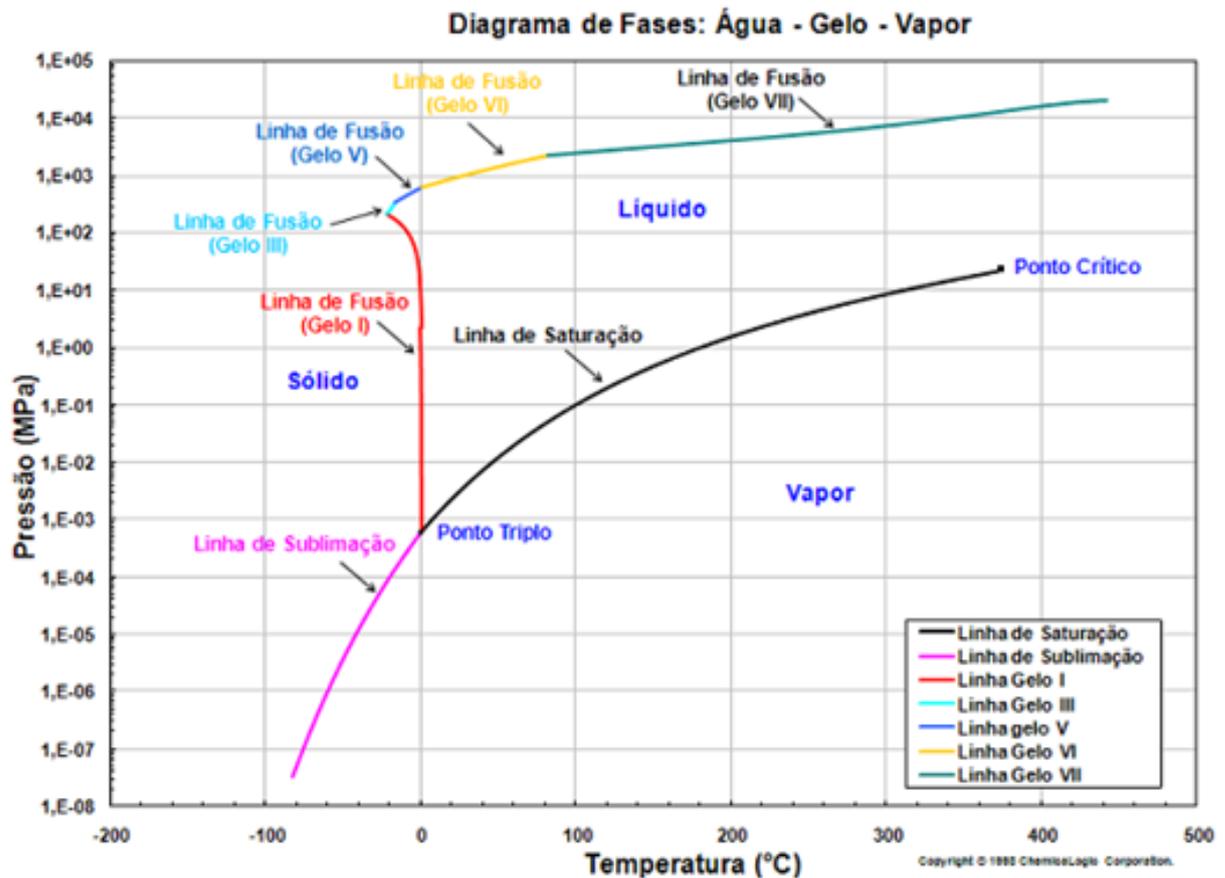


Figura 3.5: Diagrama de fases da água (CHEMICLOGIC, 1990).

Nas formações geológicas, a água está presente na forma de aquíferos, salinos ou não, e pode estar submetida a elevadas temperaturas, muitas vezes superiores a 100°C. Entretanto, permanece no estado líquido devido às condições de pressão hidrostáticas em profundidades elevadas.

O CO₂ se torna mais solúvel na água com a elevação da pressão, no entanto a solubilidade reduz com a temperatura (até uma certa temperatura e depois aumenta) e com o teor de salinidade do meio onde se encontra (VAN DER MEER, 2005). A injeção do gás carbônico em um aquífero provoca reações de dissolução-precipitação e alterações no pH (BACHU e ADAMS, 2003).

A dissolução envolve diversas reações químicas com o dióxido de carbono dissolvido e gasoso, o ácido carbônico (H₂CO₃), íons carbonato (CO₃²⁻) e íons

bicarbonato (HCO_3^-) (IPCC, 2005; KUTCHUCO, 2007). O gás se combina com a água formando ácido carbônico (H_2CO_3), que se dissocia na forma de bicarbonato iônico (HCO_3^-) e carbonato iônico (CO_3^{2-}). Essas reações estão descritas pelas Equações 3.1 a 3.4.

(3.1)

(3.2)

(3.3)

(3.4)

Dessa forma, o efeito da dissociação do CO_2 em água consiste na produção dos íons carbonato e produção de íons bicarbonato, reduzindo o pH do meio, tornando-o, assim, mais ácido.

Em temperaturas abaixo de 100°C , a elevadíssimas pressões, SPYCHER (2003) afirma que existem duas fases que tipicamente coexistem: uma fase gasosa ou líquida rica em CO_2 e uma fase líquida rica em água. A quantidade de água na fase rica em CO_2 é muito pequena, tanto que as propriedades do CO_2 são quase semelhantes às do CO_2 puro. Entretanto, na fase rica em água, a água exibe um comportamento de mistura não ideal, não obedecendo a Lei de Henry (SPYCHER e REED, 1998; KING *et al.*, 1992).

Ao se injetar o dióxido de carbono no subsolo, ele se combina com minerais, água e outras substâncias, orgânicas e inorgânicas. As interações que influenciam diretamente no desempenho do anel de cimento serão descritas a seguir.

3.3. Poços de Exploração de Petróleo e Injeção de Gás Carbônico

A operação de cimentação é uma etapa da construção de poços de extrema importância. Influencia diretamente tanto nas fases de perfuração, completação e

integridade do poço, como também tem impacto significativo na produtividade do poço. Desta maneira, esta etapa será descrita a seguir.

3.3.1. Cimentação

Segundo NELSON *et al.* (1990), LÉCOLIER (2007), LYONS (1996) e LE SAOUT (2006), CALLY (2005), VLACHOU e PIAU (1997) é a operação mais importante na construção de um poço de exploração de hidrocarbonetos e para uma futura injeção de gás carbônico visando o armazenamento geológico. Consiste no preenchimento do espaço anular formado entre o revestimento metálico e a formação rochosa (Figura 3.6), que tem como principal objetivo o isolamento das zonas nos poços de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção de gás carbônico, vedando as regiões permeáveis, restringindo assim a migração de fluidos indesejáveis entre as diferentes formações rochosas atravessadas pelo poço (ROSQUOËTA, 2004). Este isolamento entre camadas influencia nas taxas de exploração do poço.

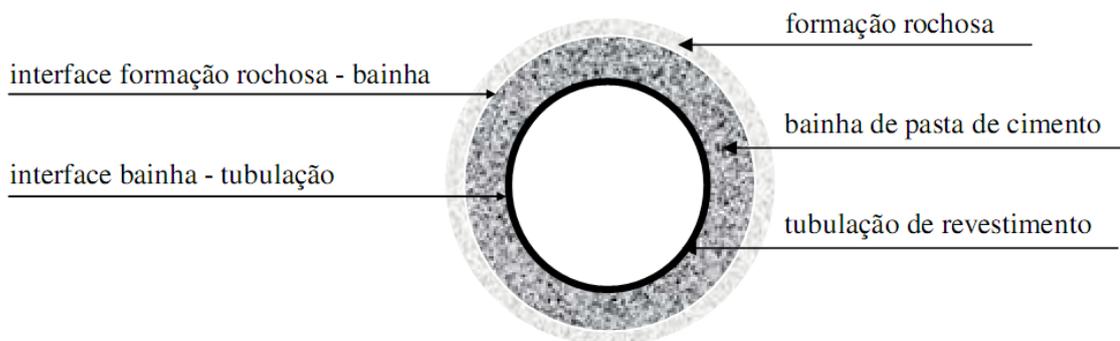


Figura 3.6: Corte Espaço Anular: Componentes e Interfaces (BEZERRA, 2006).

É de responsabilidade da bainha de pasta de cimento endurecida garantir a integridade desses poços, mantendo suas características físicas e químicas frente às solicitações mecânicas e os ataques químicos e biológicos, durante o período de exploração e armazenamento. Também, após o tempo de cura, tem como função (OLIVEIRA, 2004; THOMAS, 2001; BENSTED, 1995; MIAN, 1992; NELSON *et al.*, 1990; CAILLY *et al.*, 2005 e LÉCOLIER *et al.*, 2007):

- proporcionar suporte à coluna de revestimento;
- promover a fixação dos tubos de revestimento às paredes do poço;
- promover o suporte mecânico do revestimento e demais equipamentos que constituem o poço, resistindo às solicitações mecânicas (verticais e radiais) sofridas pelo poço;;
- fechar/tamponar zonas de grandes vazios ou zonas de perda de circulação, como cavernas e fraturas;
- tamponamento de poços produtores em caso de abandono de poço;
- durante a perfuração, ser leito para o assentamento de tampões de desvio (*Sidetracking*);
- proteger as reservas de água potável;
- Proteger a sapata do revestimento contra percussão durante a perfuração da fase seguinte;

A literatura classifica (NELSON et al., 1990) a operação de cimentação em duas etapas: primária e secundária. A primeira tem como objetivo a formação de um anel de pasta de cimento no entorno dos tubos de revestimento e de produção e é executada com emprego de um sistema de injeção de alta pressão, onde a pasta de cimento é colocada no interior da tubulação até extravasar pelo espaço entre formação rochosa e parte externa da tubulação, preenchendo totalmente este espaço. A cimentação secundária só é necessária quando falhas na completação do poço são detectadas e novos serviços são necessários para garantir a vedação do complexo produtivo ou quando há necessidade de selamento/tamponamento do poço após o término de sua exploração.

Apesar de todo o avanço na tecnologia dos processos para a cimentação de poços de petróleo, esta pode não ser realizada de maneira adequada ao longo de toda a extensão do poço (FREITAS, 2007). Segundo THOMAS (2001), SANTOS JÚNIOR (2006) e PELIPENKO *et al.* (2004), os fatores que influenciam para que ocorram falhas na completação são:

- pastas de cimento mal projetadas (densidade incorreta, gelificação prematura, segregação/exsudação);

- fluxo de gás ascendente;
- entrada de gás na coluna de pasta;
- contração volumétrica;
- aderência insuficiente.

Os principais problemas decorrentes de uma operação de cimentação estão correlacionados ao deslocamento inadequado da lama de perfuração e da pasta de cimento. Já as características das formações rochosas que serão perfuradas pelo poço, como por exemplo, gradientes de fratura, zonas de gás, reservatórios de água, temperatura, também influenciam no desempenho da pasta (NELSON *et al.*, 1990 e BEZERRA, 2006). As manifestações patológicas mais comuns em poços são:

- contaminação com material da formação rochosa ou com lama de perfuração;
- preenchimento não adequado, estrangulamento do espaço anular pela formação rochosa;
- fissuração devido a movimentações volumétricas da pasta e na interface com o revestimento e com a formação rochosa, formando canais que facilitam a migração de fluídos;
- falta de aderência da pasta de cimento com o revestimento e com a formação rochosa;
- formação de fissuras e trincas ocasionadas pelo processo de recuperação secundária (injeção de vapor), que submete as interfaces a grandes variações de temperatura e com isso gera expansões térmicas dos componentes do poço, que tem magnitudes diferentes de coeficientes de expansão térmica, provocando o surgimento de falhas.

Na Figura 3.7 estão representados os possíveis casos de falha de cimentação, como porosidade excessiva devido a fluxo de gás pela coluna de pasta de cimento, bolsões de lama ocasionados por deficiência na expulsão do fluido de perfuração (THOMAS, 2001). Também podem ser verificadas falhas e interrupção da coluna anular devido ao desmoronamento da formação geológica ou por deficiência na limpeza dos resíduos da perfuração.

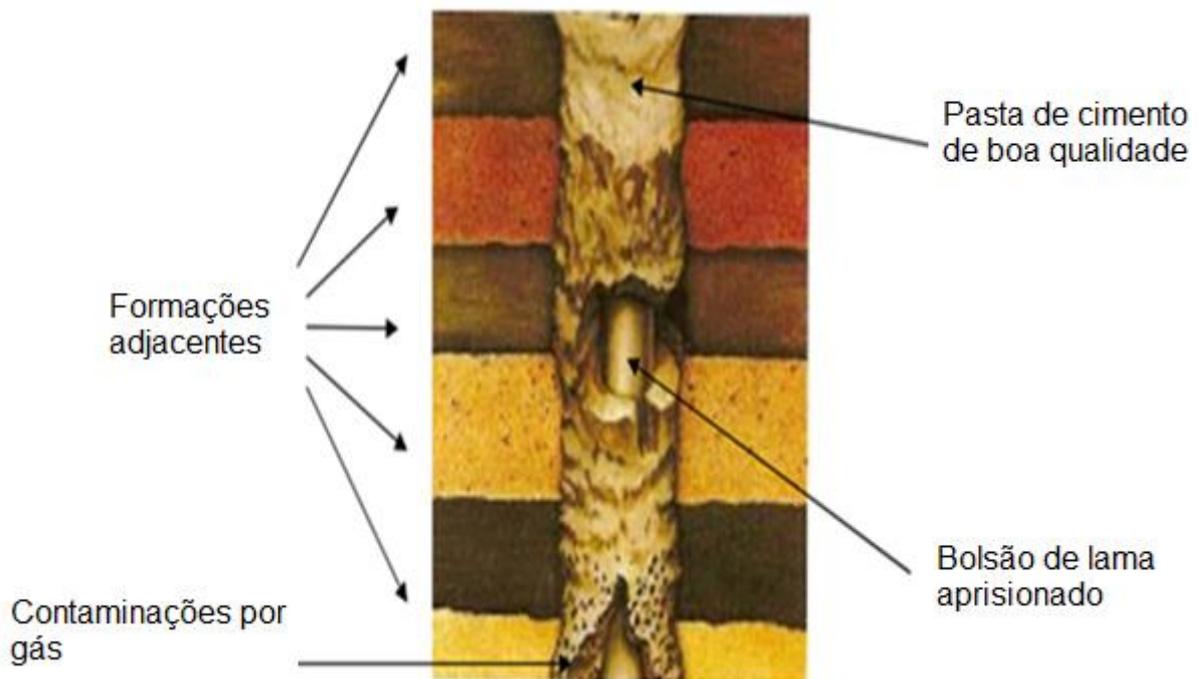


Figura 3.7: Ilustração de possíveis estados de qualidade em uma bainha de pasta de cimento em um poço de exploração de hidrocarbonetos (THOMAS, 2004).

Outro fator influente na qualidade do preenchimento do espaço anular é a aderência na interface da pasta de cimento endurecida com a formação rochosa e com o revestimento metálico. Da mesma maneira que ocorre no concreto, a zona de transição entre os elementos diferentes são regiões mais fracas devido ao acúmulo de fases hidratadas poucos nobres do cimento, conseqüentemente sujeitos a maior degradação pelos ataques químicos e menor resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 1994; AİTCIN, 2000; QUEIROGA, 2000; BEZERRA, 2006).

As falhas de cimentação originam problemas de segurança que podem resultar em danos no meio ambiente e custos, pois influenciam na produção do poço. Estas manifestações patológicas prejudicam o isolamento e a integridade do poço, favorecendo a migração de fluídos (como o gás carbônico) e a degradação dos constituintes do sistema, por ataques químicos.

O fenômeno que apresenta maior impacto ambiental é a migração de gás, que pode ocorrer segundo as maneiras indicadas esquematicamente na Figura 3.8. Estes possíveis caminhos preferenciais de escoamento são encontrados na interface formação geológica - pasta de cimento, na interface revestimento - pasta de cimento,

através de fissuras e redes de poros formadas durante a cura do material cimentício cimento, ou danos causados pela degradação da mesma (GASDA *et al.*, 2004). Além de acelerar o processo de corrosão dos materiais constituintes (bainha de pasta de cimento e tubulação), contamina lençóis ou reservatórios de água próprias para consumo, altera todo o balanço de pH do solo ou chega na superfície, provocando impactos ambientais.

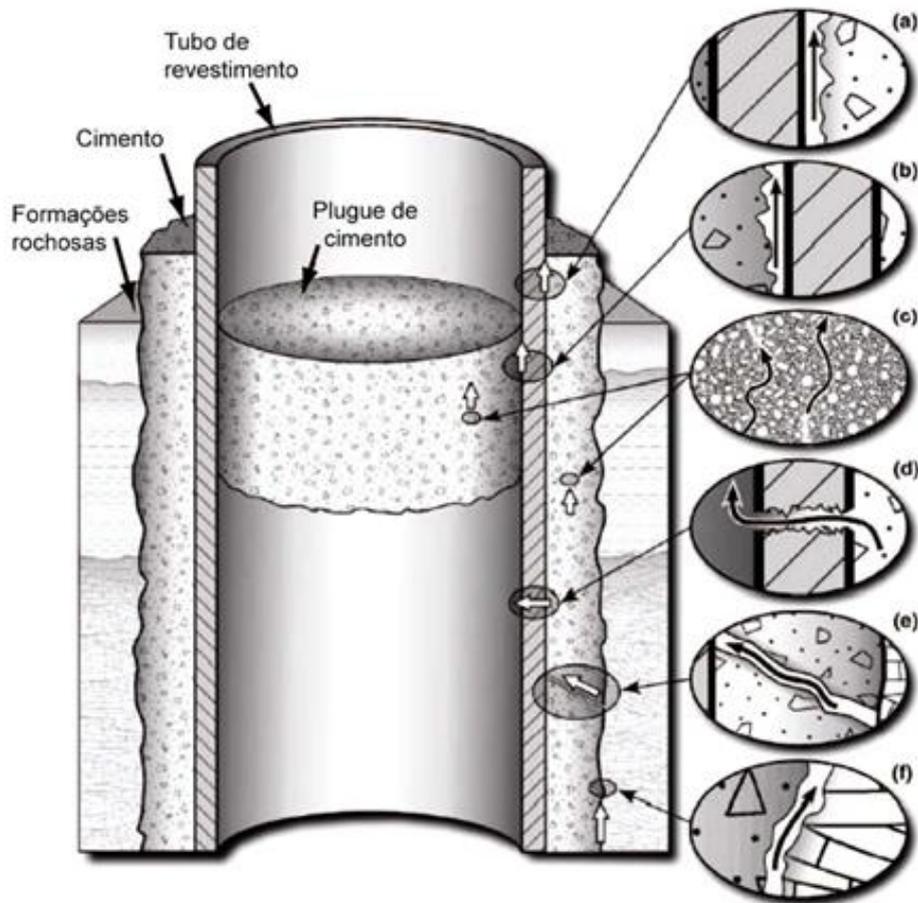


Figura 3.8: Possíveis formas de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento (a); entre o plugue de pasta de cimento e o revestimento (b); através dos poros da pasta de cimento como um resultado da degradação da mesma (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas (e); entre a pasta de cimento e a rocha (f) (GASDA *et al.* 2004).

As operações para correção destas manifestações patológicas são difíceis de ser implementadas e extremamente onerosas e necessitam da interrupção da exploração do poço (MARTINEZ e MACDONALD, 1980; NELSON *et al.*, 1990), ocasionando ainda mais prejuízo.

A recimentação é o tipo de retrabalho executado quando a quantidade de pasta de cimento aplicada na operação de cimentação não alcança a altura prevista no espaço anular (NELSON *et al.*, 1990). Isto pode ocorrer devido à canalização para falhas na formação geológica, como galerias e vazios que demandam de uma maior quantidade de pasta para serem preenchidos.

Esta operação é efetuada promovendo a circulação de pasta de cimento por trás do revestimento, através de aberturas produzidas no revestimento por canhoneios (NELSON, 1990; VICENTE, 1995). O revestimento é canhoneado em dois pontos e a recimentação é realizada por pressão, através da coluna de perfuração, por um sistema dotado de obturador (*packer*), preenchendo as falhas no anular da cimentação primária.

A compressão de pasta de cimento (*squeeze*) é uma operação que consiste na injeção, sob pressão, de um pequeno volume de material cimentício, em regiões pontuais. É empregada para remediar vazamentos no revestimento e isolar zonas que passaram a produzir quantidade excessiva de água ou gás (NELSON *et al.*, 1990).

Os tampões (plugues) são empregados em diversas etapas durante o ciclo de vida dos poços. Consiste na cimentação de um pequeno volume de pasta de cimento, para bloquear um determinado trecho do poço. Durante a perfuração são eventualmente empregados para reduzir as perdas de circulação (Figura 3.9 (a)) ou para servir de base para um desvio de poço (quando o poço é direcional ou horizontal). Na etapa de produção é utilizado para o isolamento de zonas, para apoiar uma coluna testadora ou para abandono de poços, seja em definitivo ou temporariamente (Figura 3.19 (b)) (NELSON, 1990; LIMA, 2004; COSTA, 2004; BEZERRA, 2006).

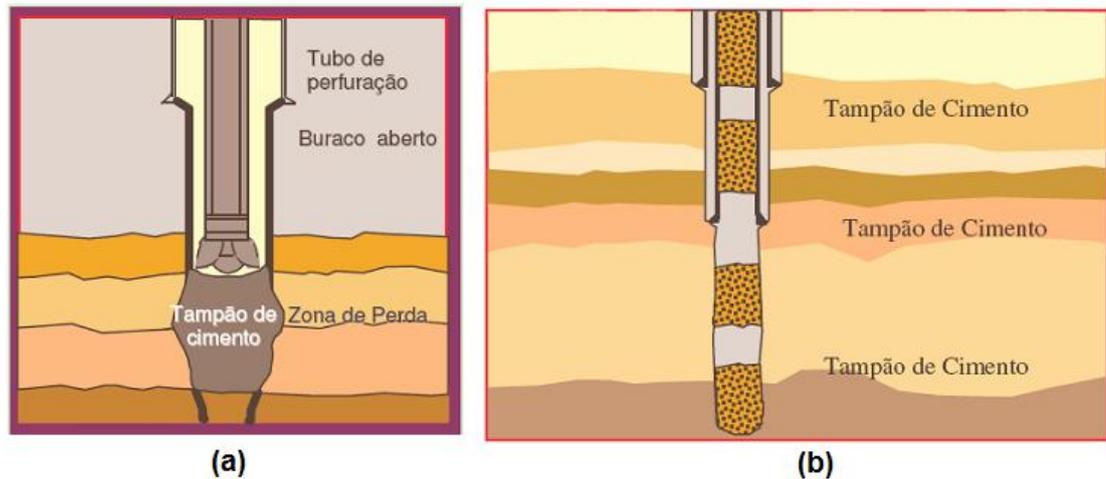


Figura 3.9: Tampão: (a) Para perda de circulação e (b) de abandono (COSTA, 2004).

Segundo TAKU, FRIEDMANN e HERZOG (2006), o tamponamento com pasta de cimento se tornou obrigatório nas regulamentações da *California Oil and Gas Division*, em 1915. Devido a esta falta de normatização técnica para o bloqueio, milhares de poços foram construídos sem o emprego da proteção cimentícia e foram abandonados sem a devida garantia de integridade.

No Texas, milhares de poços foram perfurados e deixados sem tamponamento entre a primeira descoberta de hidrocarbonetos, em 1866, e o ano que a *Texas Railroad Commission* ganhou autoridade para monitorar as atividades de extração de hidrocarbonetos em 1919. Evidências sugerem que as operadoras tentaram bloquear os poços por boa vontade antes que as regulamentações fossem criadas. Entretanto, estes bloqueios foram comumente inadequados para prevenir a fuga de gás carbônico. Mesmo depois que a regulamentação de muitos estados foi estabelecida nos anos 30 e 40, vários tamponamentos com pasta de cimento não foram executados de maneira efetiva. Esta ineficiência pode ser atribuída pelo desconhecimento do comportamento da pasta de cimento nos ambientes de poços. Apesar da composição básica do cimento usada antigamente ser praticamente a mesma da usada hoje, nos primeiros cimentos faltavam aditivos cruciais para o desempenho adequado, aditivos estes que serão discutidos no item 3.4.1.2 a seguir.

Para a realização de todo e qualquer tipo de operação de cimentação, a pasta de cimento empregada, tanto no estado fresco, como no endurecido, deve ser adequada para resistir às solicitações que serão submetidas pelo meio onde será

moldado o poço e pelas etapas dos processos de construção e exploração. Nos capítulos seguintes serão abordadas as características e as propriedades das pastas empregadas nos poços para exploração de hidrocarbonetos e armazenamento geológico de gás carbônico, assim como dos materiais constituintes.

3.4. Pasta de Cimento

As pastas de cimento são misturas de cimento e água com possíveis materiais adicionais (ROSQUOËTA, 2004). É um sistema reativo, onde ocorrem reações químicas entre as fases sólidas (fase dispersa) e a água (fase contínua) com a formação de novos produtos que possuem propriedades relacionadas e a alteração do estado físico (VLACHOU, 1997).

Segundo TAKU, FRIEDMANN e HERZOG (2006), elas vêm sendo empregadas na cimentação de poços destinados à exploração de hidrocarbonetos (óleo e gás) desde 1903, quando Frank Hill, da *Union Oil Co*, despejou 50 sacos de cimento Portland na perfuração para tentar isolar o poço da zona da água. A homogeneização da pasta de cimento passou a ser realizada na superfície, a partir de 1912 (PAIVA, 2003).

Em 1922, a Halliburton patenteou o misturador com jatos (*Jet mixer*), que automatizou a mistura da pasta, o que fez com que a prática de cimentar os revestimentos fosse adotada pela maioria das companhias petrolíferas. A revista *The Petroleum Age* (2005), credits a Erle P. Halliburton e a *New Method Oil Well Cementing Co* o desenvolvimento da primeira técnica de cimentação, visando a proteção do revestimento. Nestas primeiras tentativas de cimentação, o cimento empregado era um cimento Portland comum, o mesmo utilizado em construções civis. Estes aglomerantes levavam de 7 a 28 dias para atingir as resistências mecânicas necessárias para o reinício dos serviços de cimentação (HALLIBURTON, 1998).

A partir de 1923, alguns fabricantes de cimentos americanos e europeus desenvolveram e começaram a produzir aglomerantes especiais para poços de petróleo com alta resistência inicial. Com o emprego de aditivos químicos, o tempo

de endurecimento reduziu de 72 horas (em 1946) para 24-36h (a partir de 1946) (BEZERRA, 2006).

Segundo CAMPOS, SIMÃO, TEIXEIRA e CONCEIÇÃO (2002), o primeiro estudo efetivo sobre o deslocamento da pasta foi realizado em 1948. A partir de 1954 começaram-se a empregar pastas de cimento mais densas, reduzindo a quantidade de água de mistura a fim de se obter maiores resistências à compressão.

Devido ao crescimento da indústria petrolífera e à descoberta de novas reservas, em condições de exploração mais inóspitas, além do emprego de técnicas que visam o aumento da produção e vida útil do local de exploração (injeção de água, vapor e gases para a realização da recuperação avançada de óleo ou até mesmo o armazenamento geológico de CO₂), a pasta de cimento passou a ser submetida a condições de temperatura e pressão mais elevadas e a um ambiente mais ácido. Além disso, devido à grande profundidade as operações de cimentação se tornaram menos eficientes, seja por deficiência do método de cimentação ou pela perda de desempenho da pasta de cimento empregada, aumentando, assim, a probabilidade de ocorrerem falhas no preenchimento anular, devido a vazios ou a contaminação e degradação da pasta (NELSON *et al.*, 1990). Conseqüentemente, a incidência de manifestações patológicas aumentou, exigindo um maior número de retrabalhos de cimentação secundária, além de paralisar a produção e elevando o risco ao meio ambiente (SANTOS JR, 2004). Com a finalidade de evitar estes problemas, foi necessária uma adequação dos materiais e operações empregadas na construção do poço.

Nos dias de hoje, as pastas mantêm a trabalhabilidade por aproximadamente 4 horas em condições de alta pressão e de temperatura, possibilitando o bombeio em poços profundos em qualquer formato, seja vertical ou horizontal ou misto. O tempo para se atingir a resistência necessária para a próxima etapa de perfuração ou/e cimentação é de uma faixa de 8 a 12 horas.

Para que a pasta tenha um desempenho adequado no preenchimento do espaço anular, os seguintes requisitos devem ser observados (NELSON *et al.*, 1990; BENSTED, 1995; VLACHOU, 1996):

- permanecer bombeável por tempo suficiente para permitir que o cimento seja lançado e moldado sob condições ambientais particulares;

- sejam misturas estáveis e com boa robustez, suportando grandes variações de temperatura (0°C a 350°C) e pressões que variam da atmosférica até 200 MPa;
- não perder água para o ambiente (rochas porosas);
- uma vez moldada endurecer rapidamente;
- apresentar variação volumétrica térmica moderada;
- possuir resistências elevadas e baixa permeabilidade durante a vida útil do poço, que em reservatórios produtivos varia de 15 a 20 anos e para poços de armazenamento de carbono, no mínimo de 100 a 1000 anos.

BENSTED (1995) afirma que para uma pasta de cimento funcionar adequadamente como uma camada anular seladora deve possuir as seguintes propriedades:

- baixa permeabilidade;
- aderência satisfatória na formação rochosa e na tubulação, nas condições de pressão e temperatura do fundo do poço;
- proteger a tubulação de fluídos agressivos das formações rochosas;
- proteger a tubulação, evitando o colapso por deslocamento de rochas no poço;
- suportar as solicitações mecânicas as quais o poço é submetido.

As pastas de cimento devem ser projetadas com a finalidade de manter as propriedades adequadas para atender às exigências em três situações distintas: homogeneização, bombeamento e preenchimento do espaço anular. Deve-se desenvolver uma mistura homogênea de seus componentes na superfície; ser transportada sob um alto gradiente de pressão, sem que ocorra separação de fases, até a profundidade desejada; um preenchimento dos vazios entre a formação rochosa e os revestimentos, e o desenvolvimento das propriedades mecânicas esperadas, após a moldagem (NELSON *et al*, 1990; CAMPOS, SIMÃO, TEIXEIRA e CONCEIÇÃO, 2002; JACINTO, 2008). Entretanto, devido à variação das propriedades das formações rochosas e do meio, ao longo de uma perfuração, cada seção de um poço deve ser tratada como um caso isolado.

O traço da pasta é definido por fatores operacionais e características de cada seção do poço. Os fatores operacionais são relativos às características da cimentação, levando em conta o processo de mistura, o tempo de bombeamento e duração da operação de cimentação, o diâmetro e a profundidade do poço, e o tipo de formação geológica atravessada. As particularidades de cada seção do perfil perfurado que influenciam no projeto do composto cimentício são a pressão de poros e a pressão de fraturas das rochas, propriedades químicas do meio, gradientes de pressão e temperatura (NELSON *et al*, 1990; HODNEA *et al*, 2000; BACKE, LILE, LYOMOV, ELVEBAKK e SKALLE, 1999).

Visto que as pastas de cimento são um sistema reativo, composto normalmente por cimento, água e aditivos, suas propriedades físicas, tanto no estado fresco, como no endurecido, dependem da influencia dos fatores acima citados, pois estes atuam em conjunto sobre os componentes da mistura (NELSON *et al*, 1990; HODNEA *et al*, 2000). Todas essas influências interferem na manutenção das propriedades reológicas no estado fresco e no desenvolvimento das propriedades mecânicas da pasta endurecida.

Inicialmente, para se projetar uma pasta, devem-se conhecer as seguintes características do poço (NELSON *et al*, 1990; HODNEA *et al*, 2000; JACINTO, 2008):

- profundidade do poço;
- temperatura de circulação de fundo de poço (*Bottom Hole Circulating Temperature* - BHCT; temperatura máxima a qual a pasta de cimento irá ser exposta, teoricamente);
- temperatura estática de fundo de poço (*Bottom Hole Static Temperature* - BHST; temperatura que é calculada a partir do gradiente térmico da área de interesse ou estimada através de medidas);
- gradiente geotérmico;
- estrutura geológica da formação atravessada;
- pressão de poro e de fratura do perfil geológico;
- permeabilidade e porosidade das rochas;
- geometria do poço.

Um dos dados mais influentes na definição do traço de uma pasta é a profundidade da seção a ser preenchida, pois junto com os tipos de formações geológicas, define as condições de pressão e temperatura as quais a pasta de cimento será submetida. A diferença de longitude promove uma variação do gradiente de pressão e temperatura, ao longo do comprimento do poço (AMYX, BASS, WHITING, 1960, *apud* CAMPOS, 2002). Os valores dos gradientes térmicos e das pressões são determinados durante a fase exploratória de um reservatório, na qual são realizadas as medidas de BHST em vários pontos, por equipamentos próprios (BEZERRA, 2008, NELSON *et al.*, 1990). Outras propriedades influenciadas são: volume de fluido, a pressão hidrostática e a pressão de fricção.

A seleção das densidades da pasta é coordenada pela pressão de poro e pela pressão de fratura da sessão. Estruturas rochosas com pressão de poro baixas tendem a exigir pastas com densidade e viscosidades maiores para dificultar o transporte de água livre e de mistura da pasta para a formação (NELSON *et al.*, 1990). Outro fator que influencia essa escolha é a densidade do fluido de perfuração, pois devem ser empregadas pastas com densidade significativamente maior, para que ocorra a expulsão do fluido e não ocorra contaminação do composto cimentante. Segundo BENSTED (2004), as densidades usuais variam de 1,0 a 2,1 kg/L.

A Figura 3.10 mostra a relação entre profundidade, pressão e densidade ao longo de um poço. Nota-se que em regiões com maiores pressões de poro (a direita da pressão hidrostática, e a partir da profundidade de 2.438 metros) necessitam de pastas com densidade maiores, conforme anteriormente explicado.

A partir disto, define-se o traço e pode-se avaliá-lo experimentalmente, levando em conta as condições de pressão e temperatura do meio, o controle de filtrado, o teor de água livre, o tempo de cura (tempo de espessamento), a evolução da resistência mecânica e a resistência a ataques químicos (NELSON *et al.*, 1990; HODNEA *et al.*, 2000; JACINTO, 2008). Estas propriedades são avaliadas por métodos específicos, sendo os mais empregados os procedimentos da *American Petroleum Institute* (API).

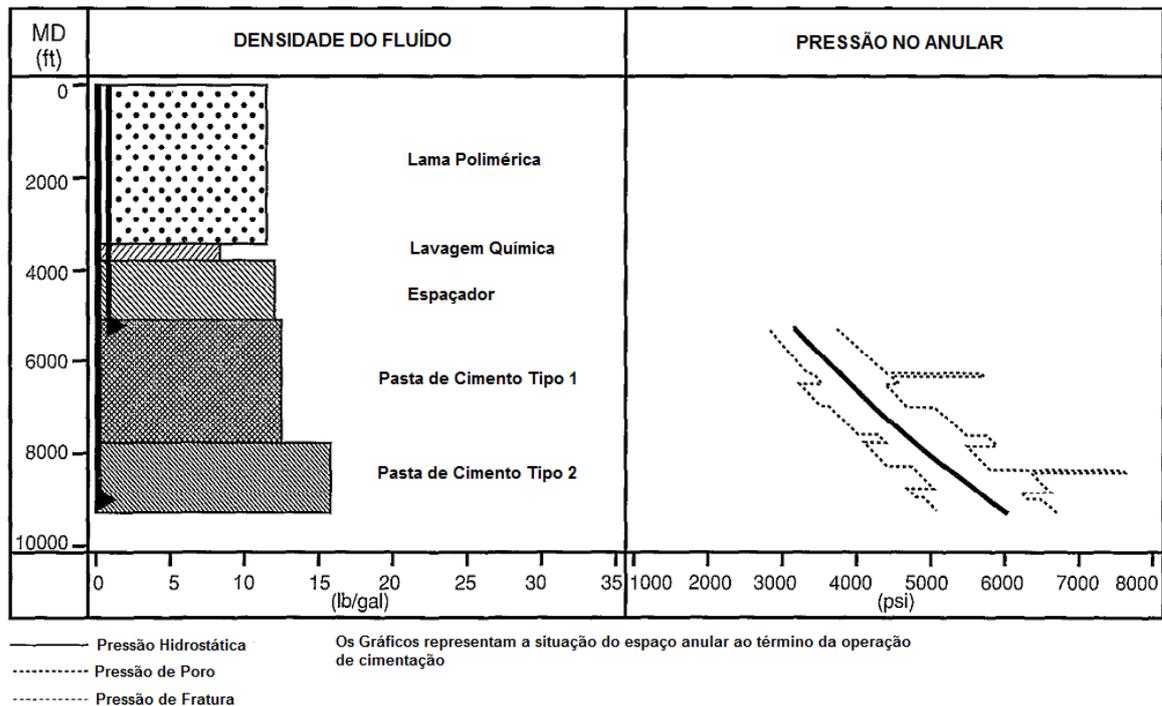


Figura 3.10: Gráfico da relação pressão do poço e densidade da pasta empregada (SUMAN e ELLIS, 1977).

Sabe-se que a pasta de cimento pura, somente cimento e água não consegue atender estas expectativas em faixas de condições físico-químicas extremas (BENSTED, 1995; BEZERRA, 2006). Os fabricantes não dispõem de um material aglomerante único que apresente propriedades físico-químicas, como baixa viscosidade, boa estabilidade e propriedades mecânicas adequadas (ROGERS e DILLENBECK, 2006). Desta maneira, começou-se a empregar produtos denominados aditivos, cuja função é alterar uma determinada propriedade do composto cimentício, conforme as condições de operação e do poço (BENSTED, 1995). A bibliografia a respeito de cimento e pasta empregada em poços de exploração de hidrocarbonetos, diferente da construção civil, não faz distinção entre aditivos químicos (por exemplo, redutores de água, retardadores de pega entre outros) e adições minerais ou poliméricas, refere-se a esses materiais adicionados na pasta simplesmente como aditivos.

Segundo BENSTED (1995), para poços usuais, onde o gradiente térmico vai de temperaturas negativas até 200°C e pressões superiores a 140 MPa, são empregadas pastas com densidades que variam de 1,0 a 2,4 kg/litro, com um tempo

de bombeabilidade que varia de 2 a 6 horas. Entretanto, nem sempre um traço de pasta é adequado para diferentes poços. Embora as perfurações possam ter a mesma profundidade, mas por estarem em localizações geográficas diferentes e atravessar formações geológicas particulares frequentemente, apresentam gradiente geotérmico e meios diferentes. Fatores como características físico-químicas da formação rochosa, o tipo e a profundidade do poço, a temperatura e a pressão ao longo da perfuração influenciam na moldagem e nas propriedades do estado endurecido da camada anular de pasta de cimento. Desta maneira, é necessário um estudo detalhado para avaliar o desempenho das combinações de aditivos para que se alcance uma boa qualidade de cimentação e uma vida útil adequada.

Os aglomerantes devem ter baixa reatividade durante o tempo da operação de cimentação e alcançar a resistência à compressão desejada em idades iniciais. Também necessita ter um alto nível de consistência de respostas para os efeitos de certa concentração de aditivos, o que diz que eles devem ser fabricados para manter uma boa estabilidade para a manutenção das suas propriedades. Isto significa uma variação mínima nas matérias primas, formas de preparo, temperatura do forno, condições de queima, temperatura de resfriamento do clínquer, moagem, condições de armazenamento e transporte (BENSTED, 1995).

Para a avaliação das propriedades básicas, para o emprego em campo de uma pasta de cimento no estado fresco, devem ser realizados em laboratório ensaios que avaliam o comportamento do material quando submetido a condições de ambiente encontradas no poço. Estes fatores externos influenciam o comportamento do composto cimentício, desde a operação de cimentação até o abandono do poço. Conhecendo as propriedades reológicas da pasta e o tempo de pega, pode-se estimar a qualidade do isolamento do espaço anular. Os teores de água livre na mistura, além do controle do filtrado, quando conhecidos podem ser corrigidos, garantindo um material bem curado e com o desenvolvimento das propriedades mecânicas desejadas.

Segundo BERGE (2009), os esforços na melhoria das propriedades do cimento Portland para poços de injeção de CO₂ têm se direcionado pela redução da permeabilidade da pasta de cimento endurecida, a redução da concentração dos materiais do sistema que reagem com o CO₂, ou substituindo o cimento Portland convencional por materiais especiais. Também estão sendo desenvolvidas

tecnologias que garantem a integridade do selo em longo prazo que incluem o cimento auto reparante (*self healing cements*) e pacotes expansivos (*swell packers*).

3.4.1. Componentes da pasta de cimento

A pasta de cimento empregada para os poços de cimento tem como componentes básicos um aglomerante, no caso cimento Portland, e água. Como comentado anteriormente, é comum o emprego de aditivos para aprimorar certas propriedades e características da mistura. Nos subitens a seguir são descritos estes componentes e suas propriedades.

3.4.1.1. Cimento para poços

Os cimentos empregados na cimentação de poços de petróleo são derivados do cimento Portland normal (BEZERRA, 2006). Segundo NELSON *et al.* (1990), o uso desses cimentos é influenciado pela composição química do clínquer, pela distribuição relativa das fases, pela profundidade e pelas condições de pressão e temperatura encontradas no poço e a agressividade do meio.

A composição básica foi estipulada em 1952, no API CODE 32, especificação 10A. Este documento classifica os cimentos específicos para a completação de poços destinados à exploração de hidrocarbonetos em nove classes. A NBR 9831 (2006), influenciada pelas especificações da API, denomina os cimentos de poço de exploração de hidrocarbonetos de cimentos para poços petrolíferos (CPP). Em sua composição não são observados componentes diferentes de clínquer e de gesso.

As classes segundo a API são nomeadas de A a J, possuindo qualificações referentes à resistência a sulfatos: N (Normal), Moderada (MRS) e alta (ARS). As especificações para cada tipo de cimento são as seguintes (API 10A, 2002; NELSON, 1990; PAIVA, 2003):

- Classe A: Cimento para uso em poços com profundidades de até 2.000m e a temperaturas ambientes não maiores que 75 °C;
- Classe B: Cimento para cimentações em poços até 2.000 m, temperaturas abaixo de 75°C e está disponível com níveis de resistência a sulfatos moderado e alto;
- Classe C: Cimento com emprego em perfurações de até 2.000m de profundidade, com elevada resistência inicial e resistência a sulfatos;
- Classe D: Cimento para o uso em poços com profundidades entre 2.000 e 3.500m e temperaturas até 110°C e pressões elevadas. Sua resistência a ataques de sulfatos é elevada;
- Classe E: Cimento empregado em cimentações de poços cujas profundidades variam de 2.000 a 4.600 m e em temperaturas até 110°C. Suas características são adequadas para o emprego em regiões com pressões e temperaturas elevadas. Possui duas derivações: uma com resistência regular a ataque de sulfatos e outra, elevada;
- Classe F: Cimento utilizado em poços com profundidades variando em 3.500 e 5.300m e temperatura e pressões muito elevadas. Podem possuir resistência a ataque de sulfatos regular ou alta;
- Classe G e H: Cimentos para poços com até 2.700 m. Caso ocorra o emprego de aditivos que alterem a cinética da hidratação do aglomerante (por exemplo, redutores de pega) podem ser empregados para profundidades maiores, sendo adequado para grandes pressões e temperaturas elevadas. Podem ter resistências moderadas e altas aos sulfatos. Estas duas classes de cimento apresentam as mesmas faixas de composição química, variando o tamanho da partícula, sendo as do cimento classe H maiores. Segundo ROGERS, DILLENBECK e BONCAN (2006), a distribuição granulométrica de um cimento G varia de 4 a 100 μm , o tamanho médio de uma partícula varia de 10 a 23 μm . A superfície específica dos cimentos classe G variam de 280 a 340 m^2/kg , enquanto a do classe H variam de 200 a 260 m^2/kg (TAYLOR, 1990). Tem boa resposta ao uso de aditivos porque possuem baixa quantidade de cálcio livre (TAYLOR, 1990);

-Classe J: Segundo NELSON *et al.*(1990) e METHA e MONTEIRO (1994), é um cimento essencialmente composto com $\beta\text{C}_2\text{S}$ e areia silicosa pulverizada, e é indicado para profundidades de poço até 6.100 m e temperaturas superiores a 177°C. Não figura mais das normas da API por não ser mais utilizado na América do Norte, mas ainda tem uso em países como Argentina, Índia e Indonésia.

Devido ao alto custo de fabricação e transporte, além da falta de disponibilidade do produto em determinadas regiões, cimentos ou sistemas alternativos podem ser empregados (HIBBELER *et al.* (2000) e ROGERS e DILLENBECK, 2006). Alguns destes cimentos têm composição química semelhante a cimentos padronizados pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e pela ABNT. A Tabela 3.1 ilustra algumas semelhanças entre as especificações.

Tabela 3.1: Cimentos Portland, especificações NBR, ASTM e API, que podem ser empregados na cimentação de poços de hidrocarbonetos (BEZERRA, 2006).

NBR	Sigla	NBR	ASTM	Sigla	ASTM	API
Portland Comum	CP I	5732	Portland	I	C150	A
Portland Comum com Adição	CP I-S	5732	-	-	-	B(MSR) A
Portland Composto com Escória	CPII-E	11578	Portland modificado com escória	I (SM)	C595	
Portland Composto com Filler	CPII-F	11578	-	-	-	-
Portland Resistente a Sulfatos	CPI-RS	5737	Portland com alta resistência à sulfatos	III	C150	C B
Portland Resistente a Sulfatos	CPIII-RS	5737	Portland com escória c/ moderada resistência à sulfatos	IS (MS)	C595	C
Portland para Poços Classe G	CPP-G	9831	-	-	-	
Portland Classe Especial		9831	-	-	-	

Na Tabela 3.2, estão representadas as composições químicas de cada uma das classes dos cimentos normatizados pela API e pela NBR, enquanto as dos

cimentos empregados na cimentação no Brasil estão representados na Tabela 3.3. Os limites para as composições químicas adotados pela API são retirados da ASTM C 150, que versa de cimentos Portland empregados em construção civil, com algumas modificações na composição dos aglomerantes (BENSTED, 2004).

Tabela 3.2: Composição Química dos cimentos tipo API (API 10A, 2009).

CLASSE	A	B	C	D	E	F	G	H
Composição Potencial típica fases, %								
C ₃ S	45	44	53	28	28	-	50	50
β-C ₂ S	27	31	19	49	43	-	30	30
C ₃ A	11	5	11	4	4	-	8	8
C ₄ AF	8	13	9	12	9	-	12	12
Resistência Ordinária (O)								
Óxido de Magnésio (MgO) Max, %	6,0	NA	6,0	NA	NA	NA	NA	NA
Trióxido de Enxofre (SO ₃) máx, %	3,50	NA	4,5	NA	NA	NA	NA	NA
Perda ao fogo, máx, %	3,0	NA	3,0	NA	NA	NA	NA	NA
Resíduo Insolúvel, máx, %	0,75	NA	0,75	NA	NA	NA	NA	NA
Aluminato Tricálcio (C ₃ A), máx, %	NR	NR	15	NA	NA	NA	NA	NA
Resistência Moderada a Sulfatos (MSR)								
Óxido de Magnésio (MgO) máx, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de Enxofre (SO ₃) máx, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduo Insolúvel, máx, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato Tricálcio (C ₃ S), máx, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	58	58
mín, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	48	48
Aluminato Tricálcio (C ₃ A), máx, %	NA	8	8	8	8	8	8	8
Equivalente Alcalino expresso	NA	NR	NR	NR	NR	NR	0,75	0,75
Resistência Alta a Sulfatos (HSR)								
Óxido de Magnésio (MgO) máx, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de Enxofre (SO ₃) máx, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduo Insolúvel, máx, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato Tricálcio (C ₃ S), máx, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	65	65
mín, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	48	48
Aluminato Tricálcio (C ₃ A), máx, %	NA	3	3	3	3	3	3	3
Aluminato tetracálcio (C ₄ AF)	NA	24	24	24	24	24	24	24
Equivalente Alcalino expresso	NA	NR	NR	NR	NR	NR	0,75 ^c	0,75 ^c

NR= Sem requisito; NA= Não aplicável

Tabela 3.3: Composição Química dos Cimentos empregados para cimentação de poços no Brasil (CIMESA, 2006).

Requerimentos Químicos(%)	API 10 ANBR98 31G	NBR 9831 CPP	NBR5737 CII-E RS	NBR5737 CII-F RS
Óxido de Magnésio (MgO)	6,0	3,52	6,5	5,40
Trióxido de Enxofre (SO ₃)	3,0	2,84	4,0	3,05
Perda ao fogo	3,0	0,84	6,5	5,16
Resíduo Insolúvel	0,75	0,51	2,5	1,28
Silicato Tricálcio (C ₃ S)	65	55,00	-	62,3
Aluminato Tricálcio (C ₃ A)	8,0	6,90	-	6,49
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,75	0,77	-	0,63

As propriedades físicas das classes dos cimentos normatizados pela API estão apresentadas na Tabela 3.4. Estes valores foram determinados através de observações e dados coletados pela API em poços do Golfo do México e sudoeste americano (BENSTED, 2004). Já as dos cimentos empregados na cimentação no Brasil estão representados na Tabelas 3.5.

Na pasta hidratada, a massa específica é variável com o tempo, aumentando conforme a progressão do processo de hidratação (BAUER, 2003; SOUZA, 2007). Pastas mais densas dificultam a difusão do gás carbônico através de sua matriz, retardando o processo de degradação por ataque químico.

O ensaio de Blaine mede a superfície específica dos grãos de cimento e o peneiramento indica a granulometria do material. Quanto maior o valor de Blaine, maior é a finura do cimento. Sabe-se que quanto mais fino for o cimento, maior a reatividade do grão e mais fácil é a hidratação. Também diminuem a exsudação, reduzem a permeabilidade e aumentam a coesão da mistura (BAUER, 2003). Entretanto, necessitam de maior quantidade de água para obter mesma fluidez, quando comparados a cimentos mais grossos. Pode-se observar isso quando comparados os cimentos Classe G e H, o primeiro necessita de mais água por ser mais fino. Já uma granulometria descontínua melhora a reologia da mistura e permite a formação de uma matriz mais densa.

Tabela 3.4: Propriedades Físicas do cimento (API 10 A,2009; FREITAS, 2008; NELSON et al, 1990).

Classe do Cimento de Poço				A	B	C	D	E	F	G	H
Densidade (g/cm ³)				3,14	3,14	3,14	3,16	3,16	3,16	3,15	3,15
Superfície Específica (m ² /kg)				160	160	220	150	150	-	180	160
Massa Específica (g/cm ³)				1,57	1,57	1,48	1,64	1,64	1,64	1,58	1,64
Água de mistura, % fração de cimento em massa				46	46	56	38	38	38	44	38
Teste de finura (métodos alternativos)											
Turbidimêtro (superfície específica, mínimo m ² /kg)				150	160	220	NR	NR	NR	NR	NR
Permeabilidade de ar (superfície específica, min m ² /kg)				280	280	400	NR	NR	NR	NR	NR
Teor de fluido livre, máximo %				NR	NR	NR	NR	NR	NR	5,9	5,9
Teste de Compressão	Idade	Temperatura de Cura (°C)	Pressão Final de Cura	Resistência à Compressão mínima [MPa]							
	NA	38	Atm	1,7	1,4	2,1	NR	NR	NR	2,1	2,1
	NA	60	Atm	NR	NR	NR	NR	NR	NR	10,3	10,3
	6S	110	20,7	NR	NR	NR	3,4	NR	NR	NR	NR
	8S	143	20,7	NR	NR	NR	NR	3,4	NR	NR	NR
Cura 8hs	9S	160	20,7	NR	NR	NR	NR	NR	3,4	NR	NR
Teste de Compressão	Idade	Temperatura de Cura	Pressão Final de Cura	Resistência à Compressão mínimaMPa							
	NA	38	Atm	12,4	10,3	13,8	NR	NR	NR	NR	NR
	4S	77	20,7	NR	NR	NR	6,9	6,9	NR	NR	NR
	6S	110	20,7	NR	NR	NR	13,8	NR	6,9	NR	NR
	8S	143	20,7	NR	NR	NR	NR	13,8	NR	NR	NR
Cura 24hs	9S	160	20,7	NR	NR	NR	NR	NR	6,9	NR	NR
NR= Sem requisito; NA= Não aplicável											

Tabela 3.5 - Características Físicas de cimentos para poços (NBR 9831/2006).

Requisitos Físicos		CPP - Classe G	CPP- Classe Especial
Relação água/cimento, em massa		0,44	0,46
Água Livre Máx.		5,90%	5,90%
Resistência à Compressão, min	Cura a 38°C	2,1 MPa	2,1 MPa
	Cura a 60°C	10,3 MPa	10,3 MPa
Tempo de Espessamento	Limite inferior	90 min	90 min
	Limite superior	120 min	120 min
Consistência no período de 15 min a 30 min de ensaio, Max		30 Uc	30Uc

O tempo de início de pega é o intervalo entre o início da mistura do cimento com a água e o início do endurecimento da pasta, que ocorre devido à perda gradual de água livre do sistema, que é consumida nas reações iniciais de hidratação, com a formação de cristais, como a etringita e o C-S-H, e a evaporação para o meio. Conseqüentemente, existe uma elevação de consistência da pasta de cimento no estado fresco, ou seja, um endurecimento (MEHTA e MONTEIRO, 1994; SOUZA, 2007; SUMAN e ELIS, 1977). Essa propriedade está relacionada com o tempo que se dispõe para a execução da cimentação (GIAMMUSSO, 1992; SUMAN e ELIS, 1977). O tempo de final de pega indica a solidificação da pasta de cimento, ainda que bastante frágil.

Outra característica importante para o cimento é o tempo de espessamento. Segundo BENSTED (2004), este período, compreendido no intervalo de 90 a 120 minutos, é o tempo necessário para que a pasta alcance uma consistência de 100 unidades de Bearden de consistência (100 Bc).

Pastas constituídas apenas de cimento e água não possuem desempenho satisfatórios para uma boa completação do espaço anular de um poço de petróleo. Desta maneira o uso de aditivos se faz necessário. A seguir serão descritos os aditivos mais empregados nas operações de cimentação.

3.4.1.2. Aditivos

Dependendo da profundidade, gradiente de temperatura e pressão, a pasta de cimento tem que ser alterada para obter o desempenho desejado. Para a correção, modificação ou otimização das propriedades físico-químicas se empregam aditivos. Apesar do emprego de aditivos na composição das pastas de cimento para a construção de poços de hidrocarbonetos serem uma prática comum, não existe estudos sistemáticos que evidenciem a influencia de cada um dos compostos modificadores na resistência à degradação do material cimentício em condições de captura e armazenamento de carbono.

Uma pasta adequada tem como características uma baixa viscosidade, manter sua consistência pelo maior tempo possível, ter tempo de pega suficiente para que todo o espaço anular seja preenchido, baixa perda de filtrado, não ter separação das fases (exsudação ou segregação) (BENSTED, 1995; BEZERRA, 2006; JACINTO, 2008; NELSON *et al*, 1990; TAYLOR, 1990; THOMAS, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994). Pode ser constituída por diversos aditivos, resultando, além do efeito específico de cada um dos aditivos, efeitos secundários devido à sinergia e à integração entre os mesmos (NELSON *et al*, 1990; JACINTO, 2008; NASCIMENTO, 2006). A grande maioria dos aditivos é influenciada pelas propriedades físico-químicas do cimento e qualquer variação em sua composição gera resultados bem heterogêneos (PAIVA, 2003).

Nas diversas normas que regulamentam o emprego dos aditivos e das adições, existe um consenso: são substâncias empregadas para melhorar o desempenho do composto cimentício. A norma DD ENV 197-1 (1995) da *British Standards Institution* limita um teor máximo de 1,0%, em massa, em relação à massa de cimento para que um composto possa ser considerado aditivo. As normas americanas ASTM C 219 (1994) e C 125(1992) empregam o termo adições, apesar da mesma definição e não limitam os teores de aditivo na mistura (BEZERRA, 2006).

Os aditivos são normalmente classificados conforme sua finalidade e efeitos que provocam nas pastas de cimento. Alguns dos aditivos mais empregados na cimentação de poços de hidrocarbonetos(GIAMMUSSO, 1986; THOMAS *et al.*,

2001; NELSON *et al.*, 1990; BENSTED, 1993; JACINTO, 2008; RIXON *et al.*, 1999) são:

- Redutores de água (Plastificantes): reduz a quantidade de água necessária mantendo a mesma trabalhabilidade.

- Aceleradores de pega: reduzem o tempo de hidratação do cimento Portland, catalisando as reações, promovendo um endurecimento acelerado da pasta;

- Retardadores de pega: estendem o tempo de hidratação do cimento, retardando o desenvolvimento da resistência da mistura;

- Dispersantes (reduzores de fricção): promovem a separação dos grãos de cimento, tendo como consequência a redução da viscosidade da pasta.

- Incorporadores de ar: incorporam ar, fazendo com que a pasta fique menos densa e conseqüentemente melhoram a trabalhabilidade devido a dispersão provocada pelas bolhas formadas. Tem como principal função formar poros de dimensões maiores e interligados para aliviar as tensões geradas pelo gelo e degelo em climas frios.

- Espumantes: empregados para se obter pastas com massas específicas muito baixas.

- Expansores: promovem a expansão da pasta, no estado fresco, promovendo um melhor preenchimento do espaço anular ou em locais de difícil penetração.

- Pigmentos: Substâncias que dão coloração a pasta, e são usados para o mapeamento da pasta empregada na operação de cimentação ao longo do interior da tubulação de revestimento.

- Densificadores: são substâncias empregadas com a finalidade de aumentar a massa específica da pasta que será empregada em poços profundos cujas pressões podem fazer com que as formações entrem em colapso antes da pasta atingir a resistência adequada.

- Agentes anti-regressão de resistência: são adições que quando incorporadas às pastas de cimento tem como objetivo reduzir ou evitar o fenômeno

da regressão de resistência, que tem incidência frequente em poços geotérmicos ou submetidos à injeção de vapor para recuperação avançada de petróleo.

- Agentes tixotrópicos: são empregados para aumentar as características de tixotropia das pastas, facilitando o bombeamento.

- Agentes radiativos: semelhantes aos pigmentos permitem o mapeamento da pasta ao longo do poço visando a correção de cimentações mal sucedidas.

- Descontaminantes de lama: são substâncias empregadas para neutralizar o efeito retardante das contaminações de lama em cimentações mal executadas.

- Controladores de migração de gás: Tem como função bloquear o fluxo de gases da formação para o espaço anular e na própria pasta enquanto está sendo cimentada.

- Estendedores: são empregados para reduzir a massa específica de pastas que serão empregadas para complementação de perfis com formações rochosas frágeis a fim de evitar a sua ruptura.

- Impermeabilizantes: São substâncias que reagem com algum produto do cimento (normalmente o cálcio), formando produtos que repelem a água.

- Desincorporadores de ar ou Antiespumantes: Tem como função evitar que ocorram a formação de bolhas durante a mistura dos componentes da pasta e posterior bombeio.

- Controladores de filtrado: Substâncias empregadas para manter ou aumentar a coesão da pasta, retendo a água no seu interior, evitando assim a migração para a formação geológica adjacente.

Estas adições e aditivos são muito empregados na construção civil, com teores e dosagens já bem conhecidos, pesquisados e testados. Entretanto, segundo DILLENBECK e BONCAN (2006) a concentração dos aditivos usados para cimentos comuns podem variar quando usados cimentos API. Desta maneira, para o emprego de qualquer aditivo, deve-se verificar seu desempenho através de testes que simulem as condições de pressão e temperaturas as quais será submetido.

Os aditivos redutores de água são aditivos químicos que tem como função dificultar a floculação das partículas de cimento quando ocorre a adição de água no cimento, impedindo assim que ocorra o aprisionamento de água de amassamento, proporcionando maior trabalhabilidade a mistura. Segundo AİTCIN (2000) o aditivo neutraliza certas cargas elétricas nas superfícies do grão de cimento, impedindo a atração elétrica entre as partículas, proporcionando, assim, uma repulsão elétrica. Hoje em dia existem aditivos mais modernos de outras naturezas, que desenvolvem uma repulsão estérica, uma força física que age como dispersor. Este tipo de dispersão provoca um maior aproveitamento da água e conseqüentemente uma melhor trabalhabilidade.

A primeira geração destes aditivos são sais, modificações e derivados de ácidos lignossulfônicos, ácidos carboxílicos hidroxilados e polissacarídeos ou qualquer combinação dos três, podendo ou não ter outros constituintes secundários. São comumente chamados de lignosulfonatos.

Têm como característica principal a redução da quantidade de água de mistura, entre 5 a 10%. O efeito dispersante se dá pela adsorção de partículas do aditivo ao longo da superfície do grão de cimento por forças eletrostáticas ou de Van der Waals. A partícula de aditivo direciona sua extremidade polar para a água, reduzindo a tensão superficial da água e repulsando as outras partículas de cimento que possuem mesma carga (Figura 3.11). Este tipo de dispersão se chama repulsão eletrostática (MEHTA e MONTEIRO, 2008; AİTCIN, 2000 e RAMACHANDRAN *et al.*, 1995; REPETTE, 2006; MAILVAGANAM, 1999).

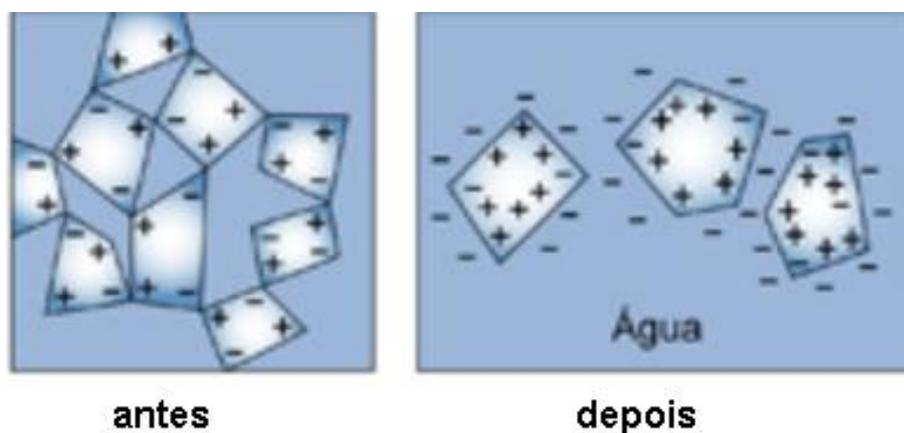


Figura 3.11: Esquema representando a Repulsão eletrostática das partículas de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2007).

A busca por aditivos que não gerassem efeitos colaterais ao composto cimentício levou ao desenvolvimento de substâncias sintéticas que desempenhassem a mesma função (REPETTE, 2005; RAMACHANDRAN, 1995).

Os aditivos à base de naftalenos e de melaminas são comumente conhecidos por superplastificantes, pois possibilitam a redução de até 30% da quantidade de água empregada numa mistura, devido a repulsão elétrica provocada pela adsorção do aditivo na superfície do grão de cimento. São compostos sintéticos que podem ser utilizados em maiores dosagens e não proporcionam os problemas característicos dos aditivos à base de lignosulfonatos (RAMACHANDRAN, 1995).

Na década de 90, uma terceira geração de aditivos redutores de água passou a ser desenvolvida. São compostos poliacrilatos, policarboxilatos e copolímeros à base de polietileno. São substâncias com moléculas poliméricas de cadeias muito longas que promovem a dispersão das partículas de cimento por meio de repulsão estérica (Figura 3.12), proporcionando uma maior fluidez e sua manutenção por mais tempo.

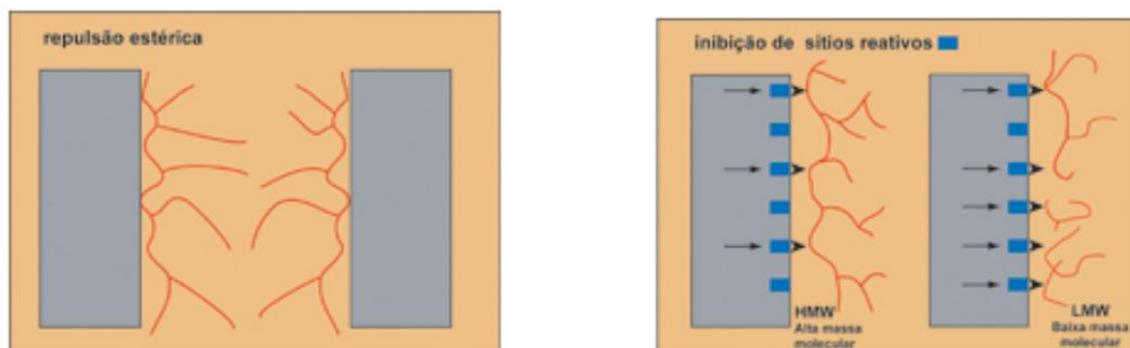


Figura 3.12: Esquema representando a da repulsão estérica proporcionada por aditivos a base carboxilato (MEHTA e MONTEIRO, 2007).

Os aditivos redutores de água, à base de policarboxilatos podem reduzir água de amassamento em até 40%, proporcionando uma melhor retenção de trabalhabilidade, da pasta por um tempo mais longo (MEHTA e MONTEIRO, 2008; AÏTCIN, 2000 e RAMACHANDRAN *et al.*, 1995; REPETTE, 2005).

Os aditivos redutores de água ou plastificantes podem ser introduzidos nas suspensões cimentíceas para melhorar as propriedades reológicas. Elas são controladas pela dispersão, pela forma de mistura, tipo e teor de aditivos. Além de influenciar na trabalhabilidade, também podem influenciar na cinética da hidratação das pastas (FLATT & HOUST, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2008; AÏTCIN, 2000 e RAMACHANDRAN et al., 1995; REPETTE, 2006).

Segundo AÏTCIN (2000) ao longo da hidratação do cimento os aditivos redutores de água ou plastificantes são confinados pelos produtos da hidratação do cimento que são precipitados na superfície dos grãos e assim vão perdendo o efeito. Desta maneira, o composto cimentício vai se aglomerando, provocando a perda da trabalhabilidade e adquirindo resistência mecânica.

Em paralelo, durante a homogeneização da pasta de cimento, esta vai se tornando viscosa devido às reações do cimento que acontecem durante a formação dos produtos da hidratação. O movimento gerado pela rotação do misturador produz agitações e ondas que provocam o aprisionamento do ar (DU e FOLLIARD, 2004; MEHTA e MONTEIRO, 1995; AITCIN, 2000).

A formação de bolhas nas pastas de cimento pode se dar também devido à variação da concentração de íons envolvidos (Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , OH^- e SO_4^{-2}), nas reações dos produtos de hidratação do cimento na água de mistura, ao longo do tempo, e os aditivos aplicados para otimizar certas propriedades desejadas. Essas moléculas dissolvidas no soluto alteram a tensão superficial do líquido, transformando-se em agentes surfactantes (agentes de superfície ativa) de natureza não-iônica, catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Esta natureza influencia no tipo e na estabilidade da bolha (DU e FOLLIARD, 2004). Uma representação esquemática da formação da bolha pode ser observada na Figura 3.13.

A viscosidade da mistura também contribui para a estabilidade das bolhas e espumas. Se a viscosidade da pasta for alta, o ar é incorporado abaixo da superfície da fase líquida. Aumentando a viscosidade do sistema se reduz a coalescência, que é a propriedade de atração das bolhas, que se aglomeram em pontos superficiais reduzidos, formando vazios de dimensões menores e mais bem distribuídos ao longo da matriz do composto. Vale lembrar que quanto maior o diâmetro da bolha, menor é sua estabilidade (DU e FOLLIARD, 2004; AITCIN, 2000).

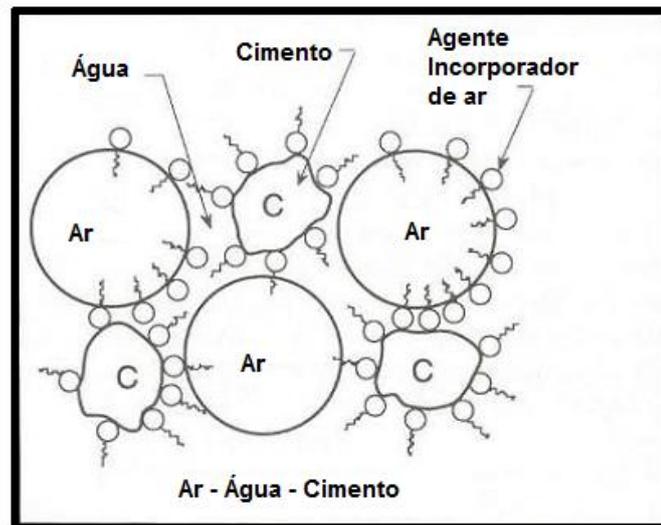


Figura 3.13: Representação do aprisionamento de ar e formação de bolhas no interior de materiais cimentícios (WHITING e NAGI, 1998).

O ar incorporado influencia as pastas de cimento, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. No estado fresco, a incorporação de ar aumenta a trabalhabilidade da mistura, tornando-a mais fluída. Também afeta a medição da densidade durante a mistura, que é parâmetro para a verificação da adequação da proporção dos componentes da pasta. Caso ocorra a incorporação do ar, a densidade medida será menor. Devido a compressibilidade do ar, no fundo do poço, a densidade real da pasta será maior do que a determinada na superfície, o que gera problemas tanto no excesso de materiais finos, como na perda da fluidez da mistura e conseqüente falta de preenchimento e adensamento adequado no espaço anular. Além disso, a redução da trabalhabilidade força o sistema de cimentação, causando cavitação nas bombas (FREITAS, 2008; JACINTO, 2008; CROOK, 2006; DU e FOLLIARD, 2004; MEHTA e MONTEIRO, 1995; AITCIN, 2000).

No estado endurecido, o ar incorporado gera uma matriz cimentícia menos densa (Figura 3.14), influenciando na resistência mecânica da pasta, a permeabilidade, o transporte e armazenamento de fluido, e a velocidade de difusão de íons por essa matriz (FREITAS, 2008; JACINTO, 2008; COOK, 2006; DU e FOLLIARD, 2004; MEHTA e MONTEIRO, 1995; AITCIN, 2000; NEVILLE, 1995). A difusão de íons em corpos densos acontece de forma muito mais lenta, fator esse

que reduz a velocidade de degradação da pasta de cimento em poços empregados para a injeção de gás carbônico ou a exploração de hidrocarbonetos (BENGE, 2009).

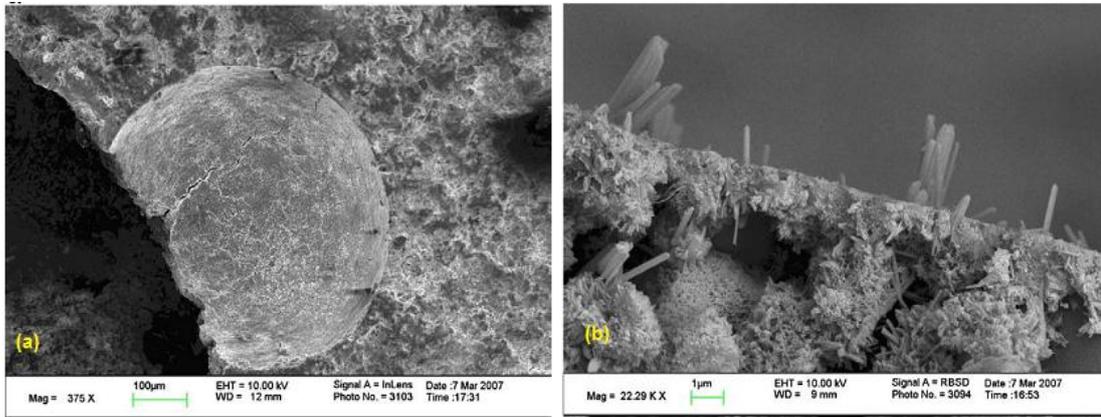


Figura 3.14: Imagem MEV do vazio formado pela incorporação de ar na matriz cimentícia, (LEY *et al.*, 2009).

Para evitar essa incorporação de ar, emprega-se os aditivos desincorporadores de ar ou os aditivos antiespumantes. Os dois aditivos tem modo de ação semelhante, reduzindo a tensão superficial da água para impedir a formação das espumas e bolhas, além de desestabilizar as já formadas. A diferença mais significativa é que os aditivos antiespumantes tem que ser adicionados após a homogeneização dos componentes, enquanto o desincorporador de ar pode ser colocado na mistura em qualquer momento (FREITAS, 2008; JACINTO, 2008; COOK, 2006; RAMACHANDRAN *et al.*, 1995). Para explicar o mecanismo de funcionamento não será feita diferenciação.

Ao ser adicionado, o aditivo desincorporador de ar altera a tensão superficial da água de mistura, modificando a dispersabilidade das substâncias surfactantes que cooperam com a estabilização das bolhas de ar. Como se pode observar na Figura 3.15 e Figura 3.16, além de estar dispersa no soluto, componentes do aditivo se depositam e penetram na superfície da bolha. Com essa ação, a tensão superficial da película se reduz de maneira muito mais significativa que o resto da mistura e não consegue manter sua estabilidade e colapsa, liberando o ar aprisionado (FREITAS, 2008; JACINTO, 2008; COOK, 2006; RAMACHANDRAN *et al.*, 1995; NELSON *et al.*, 1990).

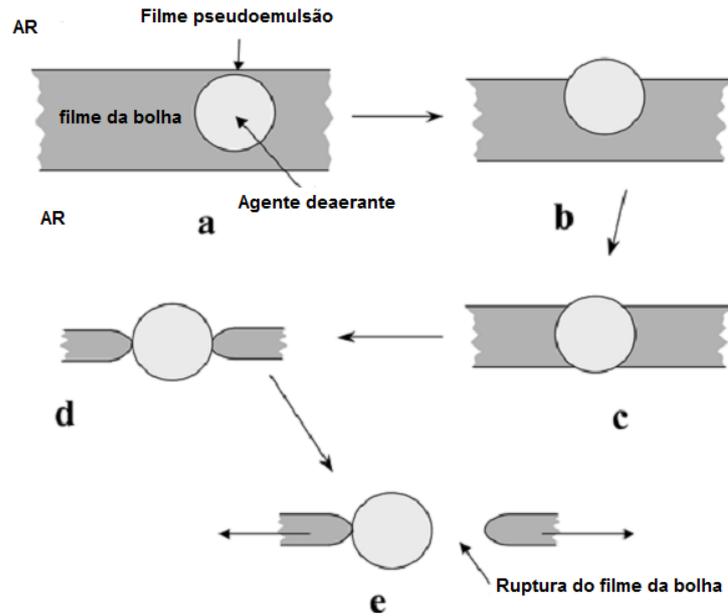


Figura 3.15: Esquema representando o mecanismo de ação de aditivo desincorporador de ar na superfície da bolha (STEVEN e KENNETH, 2003).

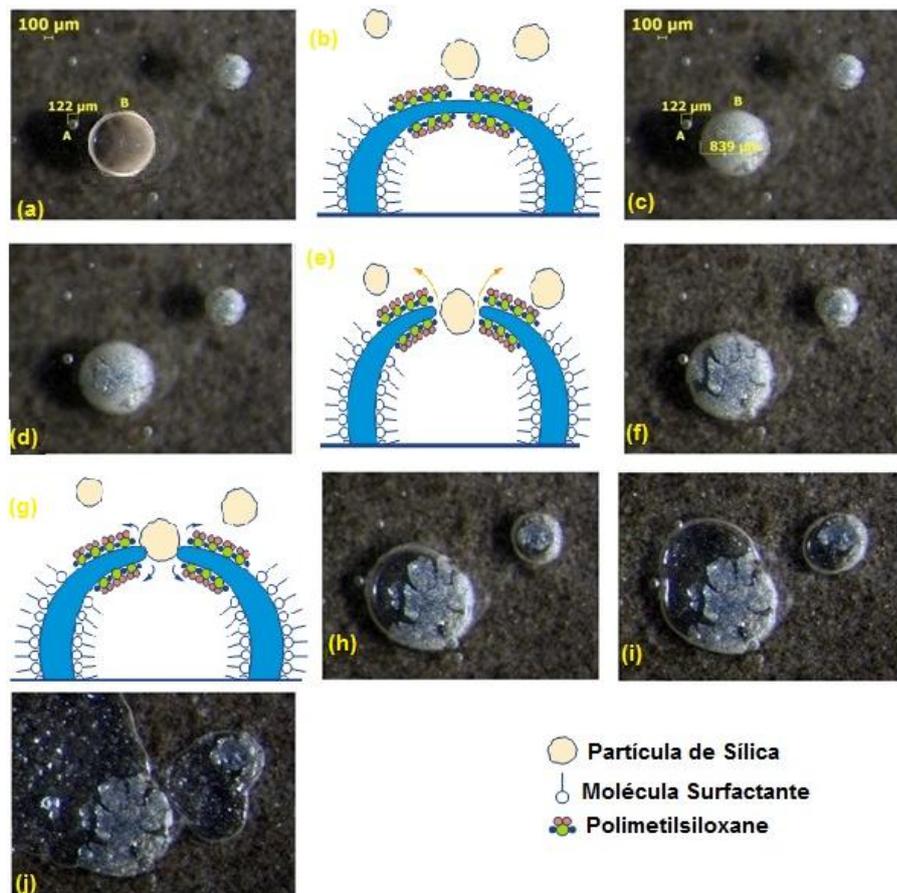


Figura 3.16: Imagem de MEV representando a desestabilização da bolha através de aditivo desincorporador de ar. (a) Bolha formada; (b) e (c) Aditivo se depositando na superfície da bolha; (d), (e), (f), (g), (h) e (i) Aditivo desestabilizando a bolha e (j) Bolha estourada (LEY *et al.*, 2005).

Estes aditivos podem ser encontrados tanto no estado líquido quanto no estado sólido. São empregados em pequenas quantidades (até 1% do peso do cimento). Os produtos mais empregados são o álcool lauril, poli glicol propileno e óleos pouco sulfonados, phthalati dibutil, tri fosfato butil e polímeros de silicone como o dimetil polisiloxano (FREITAS, 2008; JACINTO, 2008; COOK, 2006; RAMACHANDRAN et al., 1995; NELSON et al, 1990).

3.4.1.3. Sílica Ativa

Também conhecida como fumos de sílica condensada, sílica volatizada ou fumo de sílica, a sílica ativa começou a ser empregada em sistemas de cimento Portland a partir de 1952 (BEHHARD apud AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001), entretanto, apenas nos anos 80 começou a ser utilizada na América do Norte em materiais cimentícios. É um subproduto da fabricação de silício metálico e de ligas que contem silício (AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE; 1997; NELSON *et al.*, 1990).

A sílica ativa é um material pozolânico. É um material composto basicamente de sílica ou sílica-alumínio, que no estado anidro possui uma baixa ou nenhuma propriedade cimentícia, que em contato com a água reage com o hidróxido de cálcio, formando compostos com propriedades cimentantes (ASTM C 618, 1991; NBR 12653, 1992; DAL MOLIN, 2005). Segundo SILVA (2000), GRANDE (2003), NEVILLE (1997) e MEHTA e MONTEIRO (1994) a reação pozolânica é a reação entre os grãos de sílica com o hidróxido de cálcio, que foi liberado na hidratação do cimento, dando origem aos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Essa reação é muito influenciada pela composição granulométrica e pela área específica das partículas envolvidas.

É composta na sua grande maioria por sílica, e este teor varia conforme o tipo de liga que origina os resíduos transformados em sílica ativa, como pode ser observado na Tabela 3.7. Quanto maior o teor de sílica da liga origem, maior será a quantidade de sílica ativa resultante e conseqüentemente mais pozolânica será a

adição (AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

São partículas com forma de esferas sólidas amorfas, vítreas, com tamanho médio de 0,1 a 0,2 μm , cerca de 50 a 100 vezes mais fino que o cimento Portland ou outras adições minerais. Devido a suas dimensões tem uma área específica deveras grande, variando de 15.000 a 25.000 m^2/Kg , sendo a do cimento comum cerca de 1.500 m^2/Kg (AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; NELSON *et al.*, 1990). Devido a suas dimensões, finura e o alto teor de SiO_2 , a sílica ativa é altamente reativa (pozolânica).

Tabela 3.6: Composição química típica de algumas sílicas ativas (AÏTCIN, 2000).

Componentes	Sílicio Cinza	Ferro-Sílicio Cinza	Ferro-Sílicio branco
SiO_2	93,7	87,3	90,0
Al_2O_3	0,6	1,0	1,0
CaO	0,2	0,4	0,1
Fe_2O_3	0,3	4,4	2,9
MgO	0,2	0,3	0,2
Na_2O	0,2	0,2	0,9
K_2O	0,5	0,6	1,3
Perda na calcinação	0,9	0,6	1,2

A sílica ativa está disponível nas formas bruta, em forma de nata de sílica ativa, de forma densificada ou misturada com o cimento Portland (AÏTCIN, 2000; NEVILLE, 1997). São misturadas em materiais cimentícios em teores que variam de 10 a 20% da massa do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Segundo NELSON *et al.* (1990), emprega-se dois tipos de sílica na composição das pastas de cimento para a completação de poços de hidrocarbonetos: α -quartzo (em poços com grandes gradientes térmicos) e sílica condensada. Por questões de custo, realiza-se uma composição de dois tipos de grãos de sílica: a areia de sílica (100 μm) e a farinha de sílica (15 μm), onde se busca uma composição granulométrica contínua.

Devido a sua alta reatividade, as reduzidas dimensões das partículas e a alta superfície específica, a adição de sílica ativa influencia nas propriedades físicas da pasta de cimento, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. No fresco, nota-se uma maior coesão, um aumento na viscosidade, a redução da segregação e do teor de água livre. Já no estado endurecido, observa-se o aumento da resistência mecânica (compressão, tração e abrasão), menor permeabilidade e maior resistência a ataques químicos (AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; KULAKOWSKI, 2002; HOFFMANN, 2001; GRANDE, 2003).

Imersas na solução da pasta, as partículas de sílica ativas servem como pontos de nucleação para formação de cristais de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e C-S-H, durante a hidratação da pasta, como mostrado na Figura 3.17 (b) (AÏTCIN, 2000; MEHTA e MONTEIRO, 1994; DAL MOLIN, 2005). Este C-S-H, produzido pelo efeito pozolânico, tem melhor qualidade do que aquele produzido pelo cimento puro (GRANDE, 2003). Segundo KULAKOWSKI (2002), o consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a formação de C-S-H faz que o pH da água dos poros se reduza. Em pastas com substituição de até 20% em massa de cimento, por sílica ativa, foi documentado por ISAIA (1995) um pH com valores acima de 12.

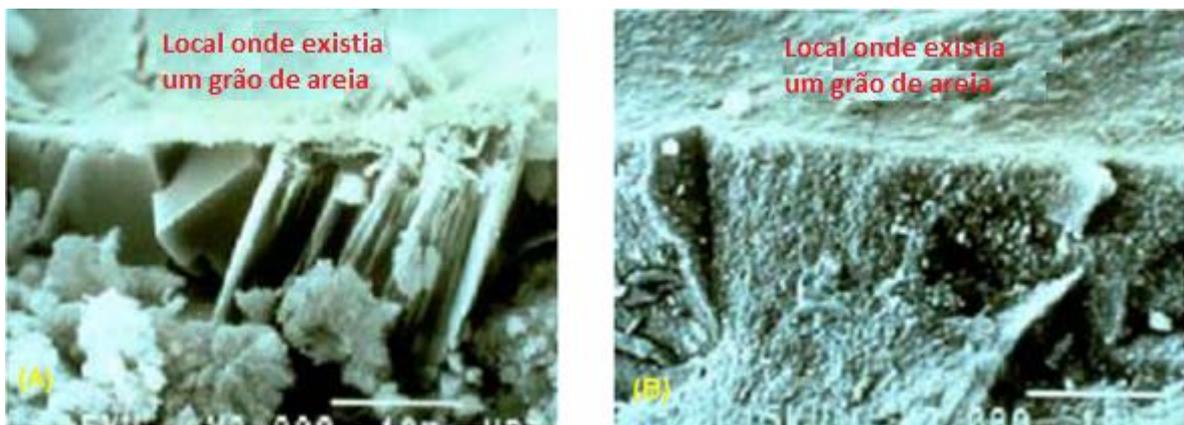


Figura 3.17: Imagem de MEV representando (a) Microestrutura da zona da interface entre matriz de cimento e agregado; (b) Microestrutura da zona de interface entre matriz de cimento e agregado com a adição de sílica ativa (BENTUR e COHEN, 1987).

Esse incremento de pontos de cristalização acelera o tempo de pega do cimento, aumentando a velocidade do consumo de água livre, resultando em um

tempo de cura menor, uma resistência inicial mais elevada, um aumento de viscosidade e coesão interna e um menor tempo de bombeabilidade. O aumento da nucleação contribui para o aumento da aderência entre pasta de cimento, aço e formação rochosa. Na interface entre estes elementos, existe um aumento da quantidade de água livre devido ao efeito parede. Este efeito gera a formação de compostos mais frágeis (grandes cristais de Ca(OH)_2) com uma orientação preferencial. As sílicas ativas nucleiam as reações de formação de produtos na hidratação, formando estruturas cristalinas de menores dimensões e com direções diversas (Figura 3.17 (b)), promovendo um melhor intertravamento e conseqüentemente melhor aderência e um maior refinamento da estrutura dos poros (ISAIA, 1995; AİTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; KULAKOWSKI, 2002; HOFFMANN, 2001; GRANDE, 2003). MONTEIRO (1995) concluiu que cerca de 5% de sílica ativa provoca uma redução de 57% na espessura da zona de transição, aos 30 dias de idade.

O aumento de coesão ocorre devido à redução da exsudação interna da pasta devido à alta superfície específica das partículas de sílica ativa, o que reduz significativamente a quantidade de água livre da mistura, e a maior área de contato entre os grãos da mistura (HOFFMANN, 2001; AİTCIN, 2000; NEVILLE, 1997). AİTCIN (2000) também afirma que a sílica incrementa a fluidez da mistura devido a ação das partículas, em forma de esfera, que funcionam como rolamentos entre as partículas, diminuindo assim a atrito entre os grãos de cimento. Também deslocam parte da água de mistura, aprisionada entre os grãos floculados de cimento, aumentando o teor de água livre na mistura.

A influência da adição de sílica ativa na matriz cimentícia se dá pelo preenchimento dos espaços vazios entre os grãos de cimento (Figura 3.18), o que se chama de efeito *filler*, reduzindo os espaços disponíveis para a água livre, tornando a matriz mais compacta e densa (NEVILLE, 1997; ISAIA, 1995; DAL MOLIN, 2005). Também reduz o tamanho dos poros e dos canais capilares, entretanto, o volume total de poros não se altera de forma significativa, mas o refinamento dos poros reduz a intercontinuidade entre eles (HOFFMANN, 2001; WOLF, 1991). Desta forma, combate-se a migração de gases pelo interior da pasta (NELSON *et al.*, 1990).

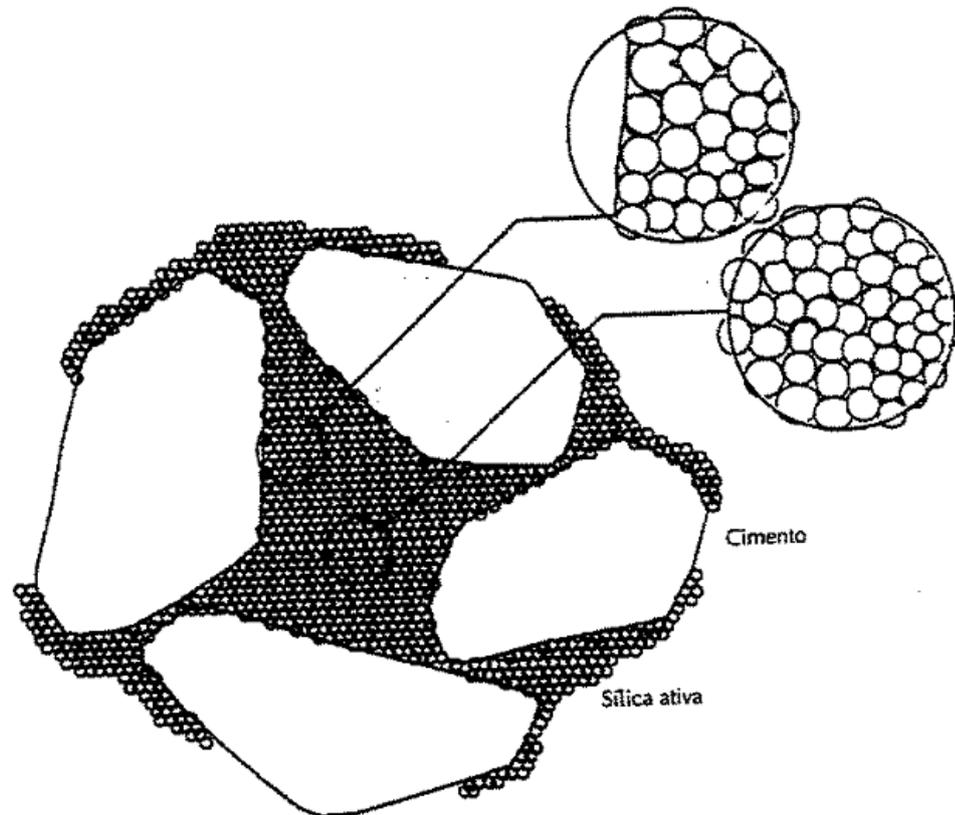


Figura 3.18: Esquema representando o efeito *filler* da sílica ativa em compostos cimentícios (AİTCIN, 2000).

A redução dos poros ocorre devido à modificação de preenchimento dos espaços entre os grãos de cimento. Nas pastas puras, estes vazios são ocupados por produtos oriundos da superfície do grão do cimento. Já com a adição de sílica ativa, esse crescimento dos cristais ocorre além do grão de cimento, também pelas partículas de sílica, dispersas nestes vazios (DAL MOLIN, 2005). Esse aumento na densidade da matriz cimentícia aumenta as resistências à compressão, tração e abrasão e reduz a permeabilidade.

Desta forma, o incremento das propriedades mecânicas e a redução da permeabilidade das pastas no estado endurecido, somado com a redução da alcalinidade da água livre, aumentam a resistência à ataques químicos (MEHTA e MONTEIRO (1994), NEVILLE (1997), AİTCIN (20000), SWAMY e SURYAVANSHI (1998)). A melhoria da aderência ajuda a combater a fissuração nas interfaces pasta

de cimento/tubulação e pasta de cimento/formação rochosa, reduzindo assim os caminhos preferências para o vazamento do CO₂ injetado em um reservatório.

Entretanto, autores como KULAKOWSKI (2002), KHAN *et al.* (2002) e VIERA (2003) apresentam resultados que mostram uma maior profundidade da zona de carbonatação. SCISLEWSKI e WÓJTOWICZ (1996) afirmam que o refinamento dos poros e o aumento da densidade da microestrutura devido à incorporação de sílica ativa não apresentam influência significativa no mecanismo de carbonatação e sim a quantidade de hidróxido de cálcio presente no composto. Devido a reação pozolânica, o teor de Ca(OH)₂ é reduzido e conseqüentemente a difusão do CO₂ se eleva, contribuindo para o aumento da carbonatação.

HELENE (1993) afirma que na presença de hidróxido de cálcio, a velocidade de penetração é menor porque o pH da solução intersticial do material cimentício é alcalino. Desta maneira, existe a necessidade de uma redução do pH para que ocorra a degradação do Ca(OH)₂, para em seguida o CO₂ continue se deslocando para o interior da microestrutura. Como a incorporação da sílica ativa reduz a quantidade de hidróxido de cálcio formado e aumenta o pH da solução intersticial, são observadas maiores profundidades de degradação por ataque químico.

Segundo MALHOTRA *et al.*(2002), os efeitos combinados entre redução de permeabilidade e redução da quantidade de hidróxido de cálcio podem alcançar tanto efeitos benéficos quanto nocivos. O comportamento é dependente de fatores como tipo de cimento (teores de cálcio), teor de sílica ativa, relações água/aglomerante e tipo de cura.

Todos os componentes acima citados, além das condições ambientais, pressão e temperatura, influenciam na dinâmica da hidratação. No próximo item é realizada uma revisão a respeito da evolução na formação dos produtos hidratados, desde a adição de água no sistema, até seu endurecimento.

3.4.2. Hidratação das pastas de cimento

A hidratação do cimento inicia-se com o contato da água com o grão de cimento. Desencadeia-se uma série de reações químicas entre os componentes do aglomerante (diversas formas de hidratos de cálcio, cal livre, álcalis) e a água, que se processam em taxas diferentes. Estes compostos e os produtos formados por suas reações influenciam entre si, originando hidratos, que proporcionam as propriedades mecânicas do sistema cimentício (como por exemplo: pega, coesão, endurecimento). Os principais produtos originados da hidratação do cimento são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita (Ca(OH)_2 ou CH) (originados dos componentes silicatos), etringita (AFt), monossulfatos (provenientes das partes aluminatos), hidrogranada e hidróxido de ferro (LU *et al.*, 1993, MINDESS *et al.*, 1981 e YOUNG *et al.*, 1987 apud GARBOCZ, 1994; BEZERRA, 2006).

Devido à heterogeneidade do material constituinte do cimento Portland, o processo de hidratação torna-se muito complexo. Desta forma existem diversas interpretações para a dinâmica das transformações que ocorrem durante as reações dos constituintes e sobre os produtos que delas se originam.

SCRIVENER (1984), apud TAYLOR (1990) afirmam que a microestrutura da pasta se desenvolve (Figura 3.19 (a)) a partir da reação do grão anidro (etapa 0) com a água. No período de pré-indução, há uma dissolução do C_3A que compõe o cimento, primeiro a parte álcalis libera íons de K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . Também ocorre a dissolução do sulfato de cálcio, que perde íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Durante este período se dá início a dissolução do C_3S , C_4AF e C_2S , liberando íons de silicato, Ca^{2+} e OH^- na mistura, em pequenas quantidades (etapa 1). A taxa de hidratação do C_3S é maior do que a do C_2S , devido uma estrutura cristalina com um número de ligações diretamente com o átomo central mais numerosa, tornando-se mais reativo (RAMACHANDRAN, 1984; BISHOP *et al.*, 2003). Esta etapa da hidratação é rápida e ocorre grande liberação de calor (pico 1), como pode-se observar na Figura 3.19 (b). Destas reações, resultam a formação do gel de C-S-H e AFt. Devido à precipitação desses compostos forma uma camada externa (MEHTA e MONTEIRO, 1994; TAYLOR, 1990, SOUZA, 2007, MORELLI, 2000).

Após a formação da camada externa, ocorre uma redução da taxa de hidratação, onde a dissolução iônica acontece em uma velocidade muito menor e sem formação de hidratos em quantidade significativa, o que se costuma chamar de período de indução (SOUZA, 2007; MORELLI, 2000; HEWLETT *et al.*, 2004; MEHTA e MONTEIRO, 1994; RAMACHANDRAN, 1984; TAYLOR, 1990). É observada na Figura 3.19 (b) uma baixa liberação de calor de forma contínua, enquanto na mistura, pode-se observar certa plasticidade na mistura. (SOUZA, 2007). Esta redução na formação de produtos hidratados é consequência da camada de C-S-H formada em torno dos grãos de cimento, que atua como barreira, impedindo o contato da solução (MICHAUX *et al.*, 1990).

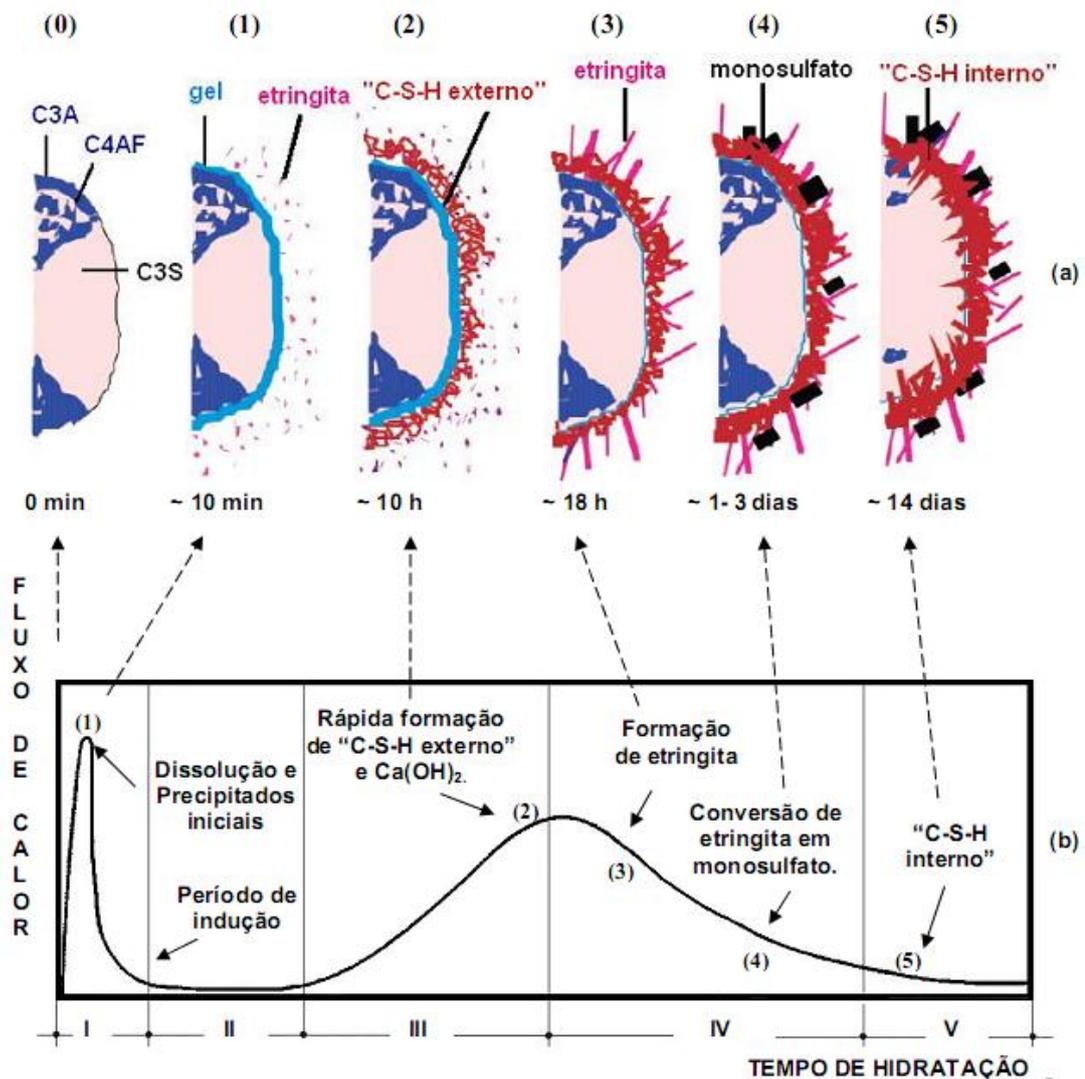


Figura 3.19: (a) Desenvolvimento da microestrutura do cimento Portland, adaptado por SCRIVENER (BISHOP *et al.*, 2003). (b) Representação da curva da taxa de liberação de calor do cimento Portland, dividida em 5 etapas (adaptado de ZAMPIERI, 1989) (SOUZA, 2007).

ODLER (1998) afirma que além dessa casca, o que influencia para que o período de indução aconteça é a formação de uma camada de etringita na superfície do C_3A do grão, reduzindo o fluxo de íons com o componente mais reativo do grão de cimento. Entretanto, ocorre a migração de íons da fase e quando a concentração de Ca^{2+} aumenta, ocorre a precipitação e crescimento do C-S-H até a ruptura desta camada (MEHTA e MONTEIRO, 1994; RAMACHANDRAN, 1984; SOUZA, 2007; HEWLETT *et al.*, 2004).

Ao final do período de dormência, acontece uma nova aceleração da hidratação, onde ocorre uma grande liberação de calor (pico 2, Figura 3.19 (b)), devido a formação de Portlandita (Hidróxido de Cálcio, CH), nos poros preenchidos de água, e de C-S-H, depositado em torno dos grãos do cimento (SCRIVENER, 2004; SOUZA, 2007; MORELLI, 2000; HEWLETT *et al.*, 2004). Além da hidratação do C_3S , o C_2S começa a reagir, formando uma grande quantidade de C-S-H (Figura 3.20), que é o produto hidratado de maior contribuição para a resistência da pasta hidratada.

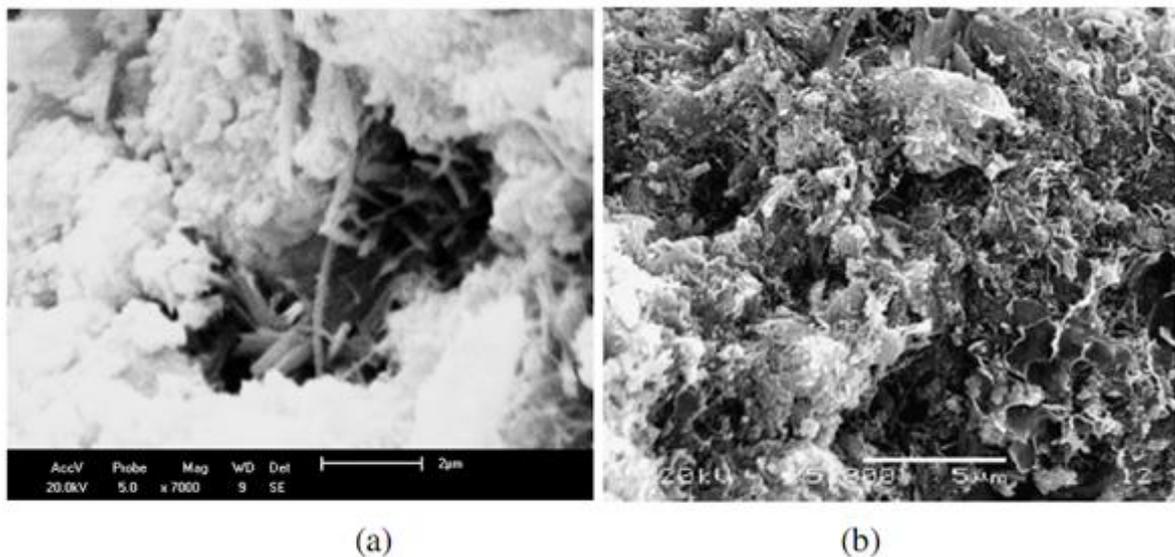


Figura 3.20: Imagem de MEV representando as morfologias típicas do C-S-H amorfo (a) PENHA, *et al.* 2007; (b) QIAO, *et al.*, 2008.

Com as reações de formação de produtos hidratados ocorre o crescimento dos cristais de portlandita ($Ca(OH)_2$ ou CH) (Figura 3.21) e a concentração de Ca^{2+} na mistura diminui. Também se verifica uma dissolução completa do sulfato de cálcio

e a formação de etringita (AFt) (Figura 3.22) e a adsorção dos íons pela estrutura de C-S-H.

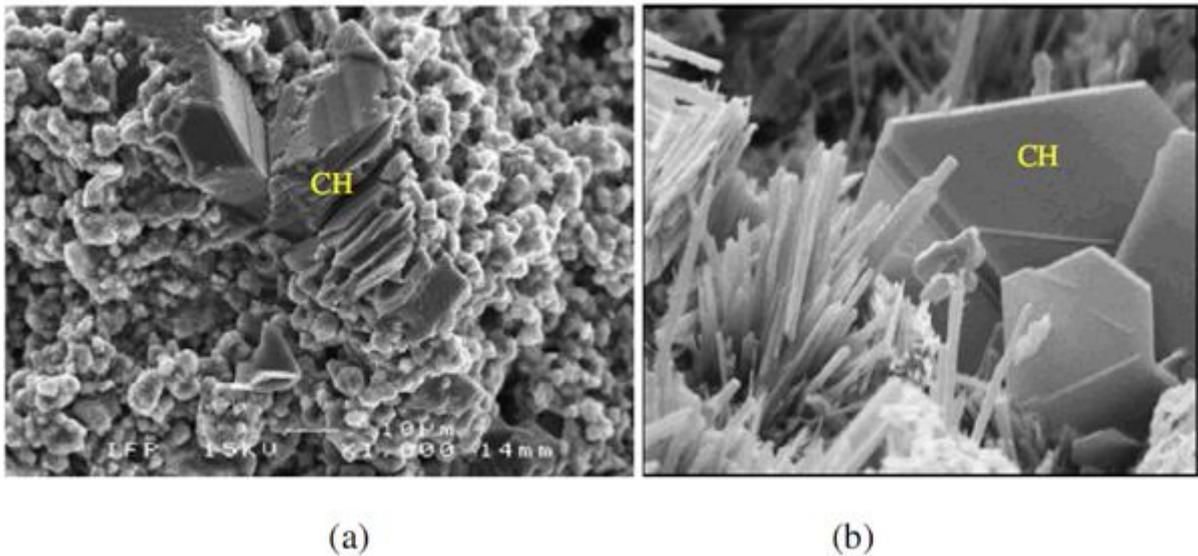


Figura 3.21: Imagem de MEV representando as morfologias típicas da portlandita: (a) MÉDUCIN, *et al.*, 2007; (b) HOLLIS *et al.*, 2006.

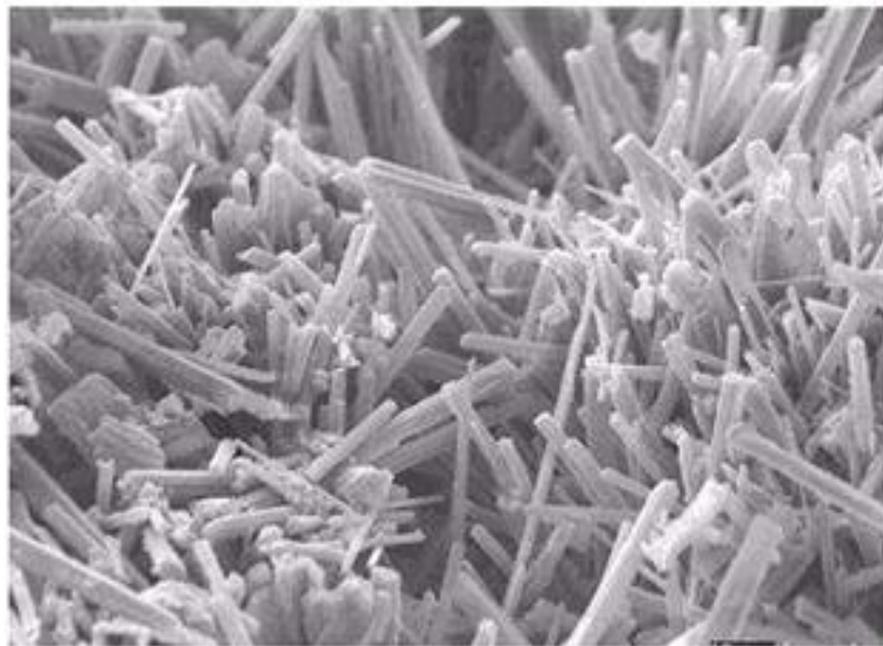


Figura 3.22: Imagem de MEV representando a morfologia típica da Etringita (LIMA, 2004).

Em 4 horas observa-se que o grão de cimento está envolvido pela camada de produtos hidratados e após 12 horas ocorre a aglutinação dos grãos devido ao

crescimento externo na membrana que envolve os grãos. TAYLOR (1990) afirma que neste ponto ocorre a maior taxa de liberação de calor, e que este ponto pode ser considerado como o término da pega dos compostos cimentícios.

Esta microestrutura formada pela intercomunicação dos grãos de cimentos e seus produtos hidratados é responsável pelas propriedades mecânicas. Os compostos gerados são originados das reações dos íons dissolvidos na solução e com as substâncias precipitadas, formam novos produtos consumindo água, remontando uma estrutura porosa. Na Figura 3.23 pode-se observar que existem espaços vazios na camada porosa de hidratos e entre esta camada e o grão de cimento. Os novos produtos serão formados nestes vazios, por dissolução-precipitação através da difusão de íons (SCRIVENER, 1989 apud TAYLOR, 1990; SOUZA, 2007).

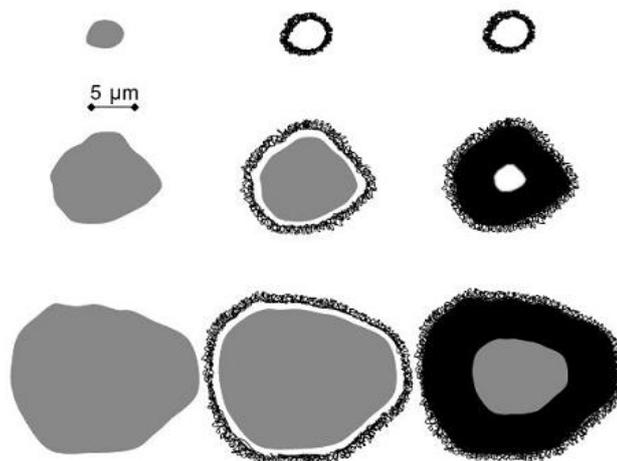


Figura 3.23: Representação da dinâmica de formação das camadas de compostos depositados ao longo do período de hidratação (SCRIVENER, 2004).

Apesar do final da pega do cimento, a hidratação do C_3S e do C_2S não cessou. Ainda ocorre a formação de C-S-H, etringita e portlandita, principalmente nos espaços internos do grão de cimento, em velocidades e quantidades inferiores as etapas anteriores. Isto ocorre devido a difusão iônica. O preenchimento do espaço situado entre o grão anidro e da estrutura formada pelos produtos da hidratação pode ser observada em aproximadamente 7 dias (SCRIVENER, 1989 apud TAYLOR, 1990; SOUZA, 2007).

A contínua formação de produtos da hidratação nos espaços da microestrutura leva a um refinamento dos poros e consequente adensamento do composto cimentício (Curva 5, Figura 3.19 (b)). Aos 100 dias da reação de hidratação, podem-se observar regiões onde existem grãos anidros envolvidos por uma camada de C-S-H interna com diferentes estágios de formação de produtos (Figura 3.24, A e B) e grãos completamente hidratados (C).

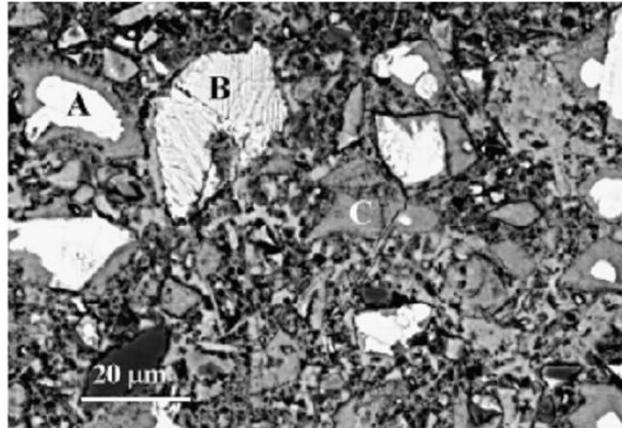


Figura 3.24: Imagem de MEV representando os diferentes Graus de hidratação do C-S-H no interior de uma pasta de cimento Portland hidratado ($a/c=0,3$ e 100 dias de idade); (DIAMOND, 2004).

É usual atribuir o final de hidratação aos 28 dias de idade, pois nesta data as resistências adquiridas pela pasta possuem a resistência mecânica desejada. Entretanto, sabe-se que as reações de hidratação continuam por tempo indeterminado, apesar de acontecerem em uma taxa extremamente menor.

As reações de hidratação dos cimentos Portland empregados em poços para a exploração de hidrocarbonetos ou para a injeção de gás carbônico são influenciadas pelas altas temperaturas e pressões (NELSON *et al.*, 1990; BEZERRA, 2007; NOBREGA, 2007; TAYLOR, 1990; MORELLI, 2000; BENSTED, 1995; MÉDUCIN *et al.*, 2008). Durante as reações, a taxa e dinâmica de formação dos compostos, assim como a estrutura cristalina das fases C-S-H e CH são modificadas devido ao efeito da temperatura, provocando a desidratação do cimento, desenvolvendo produtos hidratados, semelhantes aos originais, alterando o tamanho e a distribuição do hidróxido de cálcio (KUTCHKO *et al.* 2007; BEZERRA, 2007). Maiores temperaturas de cura levam a formação de cristais de dimensões menores e com uma melhor distribuição ao longo da matriz do composto cimentício. Já

elevadas pressões fazem com que a precipitação da portlandita ocorra mais rapidamente do que quando comparados com a hidratação em pressão atmosférica (MÉDUCIN *et al.*, 2008).

De estruturas amorfas, o C-S-H se altera para estruturas altamente cristalinas, com maior estabilidade em temperaturas mais elevadas (MÉDUCIN *et al.*, 2008; SCHERER *et al.*, 2005). Essas modificações têm manifestações principalmente nas propriedades físicas-mecânicas, com grandes perdas de resistência à compressão (regressão ou retrogressão de resistências) e aumento da permeabilidade, nas idades iniciais (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NELSON *et al.*, 1990; LUDWIG, 1959, *apud* NOBEGA, 2007). Entretanto, segundo BENSTED (1995) e LUKE (2004), estas propriedades mecânicas são retomadas com o desenvolvimento da hidratação.

Na faixa de 105 °C a 120°C, o C-S-H se transforma em tobermorita (LANKARD, 1970 *apud* BAZĂNT e KAPLAN, 1996). Também se observa a conversão em β -wollastonita a partir desta temperatura (BAZĂNT e KAPLAN, 1996). Segundo MÉDUCIN *et al.* (2001), a 110°C, na fase α -silicato dicálcico hidratado (α -C₂S), produto este de massa específica alta, grande permeabilidade e baixa resistência mecânica (Figura 3.25 (a)). Este produto é formado no início da hidratação do cimento e tem sua formação potencializada em grandes pressões. Aumentando a temperatura, este componente se transforma em outros compostos, como a hilebrandita (Figura 3.25 (b)) e jaffeita (Figura 3.25 (c)) (MÉDUCIN *et al.*, 2001).

A 150°C, a tobermorita se converte em xonotlita e gyrolita. Aumentando a temperatura até 250°C, estes dois subprodutos são transformados em tricotita ou pectolita. Este composto já apresenta resistência e permeabilidade piores do que a tobermorita (MÉDUCIN *et al.*, 2007).

A 202°C o C-S-H é convertido em silicato tricálcio hidratado (C₃S), com propriedades físico-químicas semelhantes ao α -C₂S. Em faixas de temperatura próximas a 550°C, o Ca(OH)₂ que não foi consumido por reações pozolânicas é transformado em CaO e água (BAZĂNT e KAPLAN, 1996). Acima de 600°C, PENG e HUANG (2008) afirmam que o C-S-H se converte na forma de β -C₂S e C₃S.

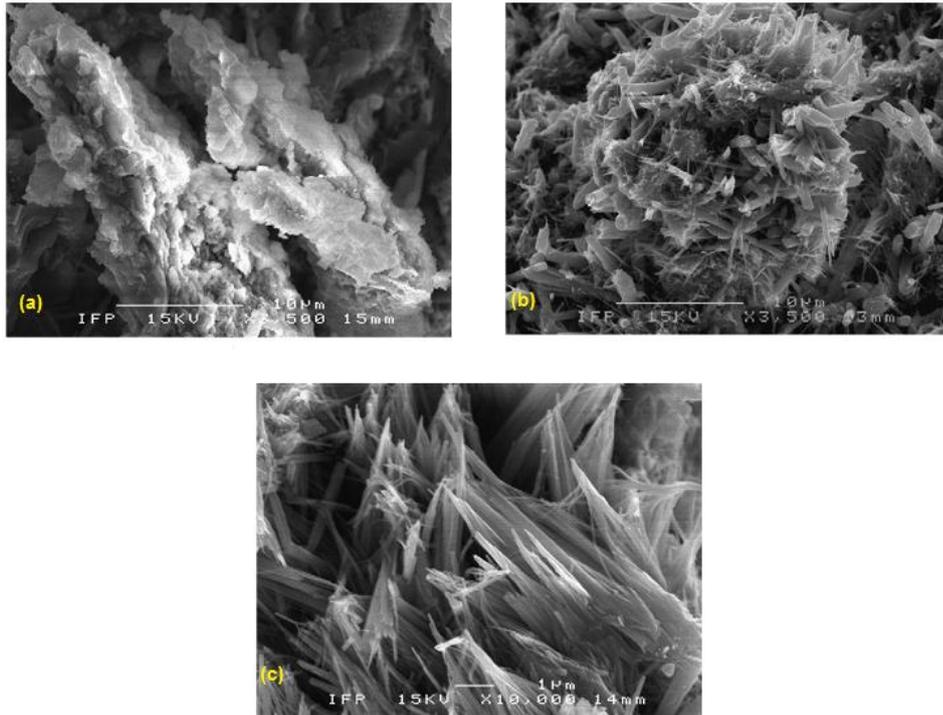


Figura 3.25: Imagem de MEV da microestrutura dos cristais formados devido a influência de temperaturas elevadas: a) α -C₂S, b) hillebrandita e c) jaffeita (MÉDUCIN *et al.*, 2007).

Em diversas pesquisas (TAYLOR, 1990, NELSON *et al.*, 1990 e HEWLETT *et al.*, 2004; BEZERRA, 2007) são reportadas inúmeras fases que são formadas devido ao aumento de temperatura, como por exemplo: foshagite, hillebrandite, jaffeite, afwillite, cálcio-chondrodite, reyerite. A Figura 3.26 apresenta os diversos produtos de hidratação formados com a variação da temperatura de cura e para diferentes razões CaO/SiO₂.

Nem todos os compostos formados por influência da temperatura prejudicam o desempenho da pasta. Segundo HEWLETT *et al.* (2004), a scawtita tem maior resistência e menor permeabilidade.

LUKE *et al* (1981) *apud* BEZERRA (2007) afirmam que essas reações não apresentam sentido único, de tobermorita para outros produtos. Observou-se que transformações de truscotita em xonotlita. Isto ocorre em condições especiais como a presença de sílica ao invés de CaO livre na mistura.

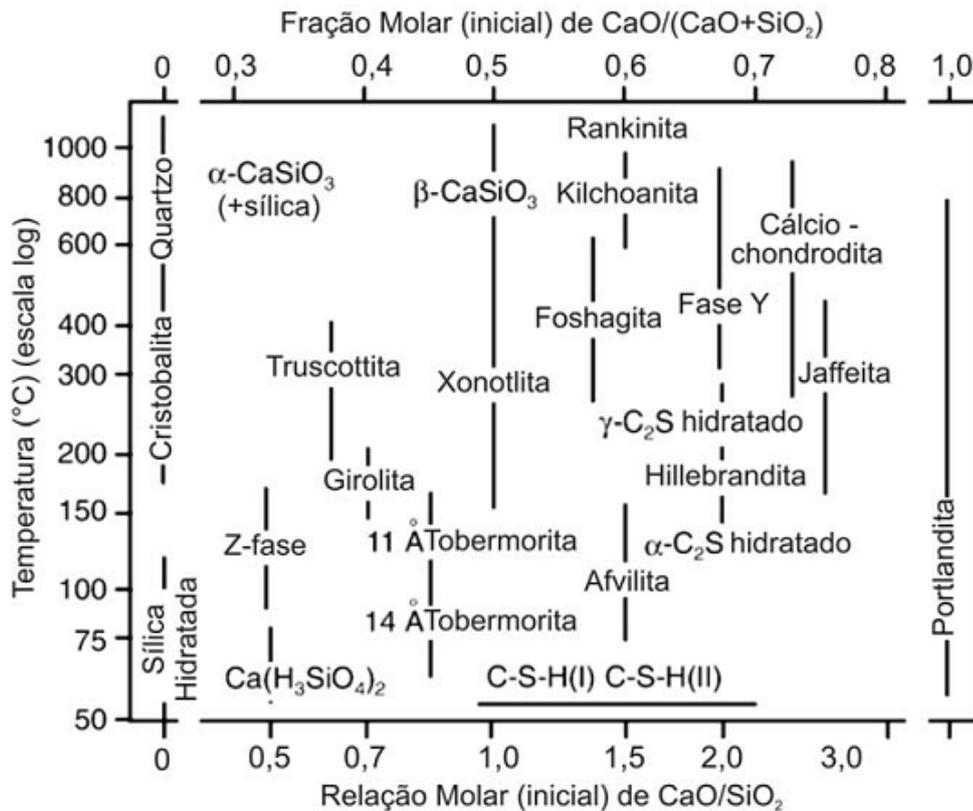


Figura 3.26: Produtos silicatos formados pela influencia da temperatura e da fração molar inicial de CaO/SiO₂ e CaO/(CaO+SiO₂) (TAYLOR, 1990).

Segundo BEZERRA (2007), estas diferentes fases apresentam um comportamento mecânico e permeabilidade semelhantes. CAO e DETWELLER (1995) afirmam que a rede de poros intersticiais aumenta conforme a elevação da temperatura. Segundo TAYLOR (1990), também existe maior incidência de fissuração devido o aumento de tensões internas, pois estes novos produtos formados possuem maior volume molar que o C-S-H amorfo.

Para evitar os efeitos nocivos da temperatura, é comum a adição de sílica ativa, na forma de pó de sílica ou de areia de sílica, em substituição ao cimento de teores até 40% (em volume). A presença de sílica reduz a relação de CaO/SiO₂ da pasta de cimento, prevenindo a retrogressão da resistência. Reduzindo a quantidade de cimento, se reduz a quantidade de CaO na mistura, e com o aumento do teor de sílica, o SiO₂ disponível, também aumenta, tornando a relação cada vez menor. Compostos com valores de relação menores que 1 apresentam baixa retrogressão e baixa permeabilidade (NELSON *et al.*, 1990; LUKE, 2004; JUPE *et al.*, 2008).

Segundo HEWLETT *et al.* (2004) as partículas de sílica funcionam como ponto de nucleação e se combinam com o C-S-H para formarem tobermorita (em areia de sílica), enquanto as sílicas ativas puras são convertidas em gyrolita e truscitita. Esta redução no número de transformações de fase garante uma microestrutura com poucas modificações e com propriedades mecânicas mais estáveis.

Observa-se em pastas de cimento com a adição de sílica, sob a influência de temperaturas elevadas, a formação de compostos diferentes dos encontrados nas pastas convencionais. Em temperaturas superiores a 110°C, observa-se a conversão de C-S-H em tobermorita (SCHERER *et al.*, 2005).

Próximo a 150°C, encontra-se xonotlita (Figura 3.27), produto este comum em pastas submetidas à condições de pressão e temperatura de poços de petróleo. Este composto apresenta uma microestrutura mais porosa do que o C-S-H e, conseqüentemente, maior permeabilidade e menor resistência (SCHERER *et al.*, 2005).

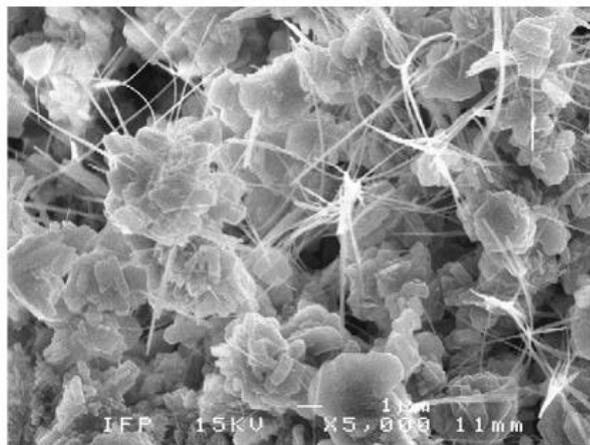


Figura 3.27: Imagem de MEV da microestrutura fibrosa da xonotlita em pastas de cimento submetidas a cura em temperaturas e pressões elevadas (MÉDUCIN *et al.*, 2007).

A 250°C, a girolita se transforma em truscottita. Este mesmo composto é observado em conjunto com a xonotlita até uma temperatura de 400°C. Estas duas fases possuem boa resistência a solicitações mecânicas e a ataques químicos. Isto é garantido devido aos altos teores de sílica no sistema CaO-SiO₂-H₂O. Entretanto, devido a tensões internas, ocasionadas pela formação dos diversos produtos

dependentes da temperatura, podem ocorrer fissuras internas, aumentando a permeabilidade (LUKE, 2004; MELLER *et al.*, 2005).

Outro fator físico observado em pastas de cimento curadas em altas temperaturas é a redução do tempo de cura ou espessamento (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; AÏTCIN, 2000; NELSON *et al.*, 1990; MICHAUX *et al.*, 1990). Para o cimento classe G, pode-se observar o comportamento da cura da pasta, em diversas temperaturas na Figura 3.28. Como visto acima, a hidratação da pasta de cimento e suas condições de cura influenciam as propriedades do composto, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido.

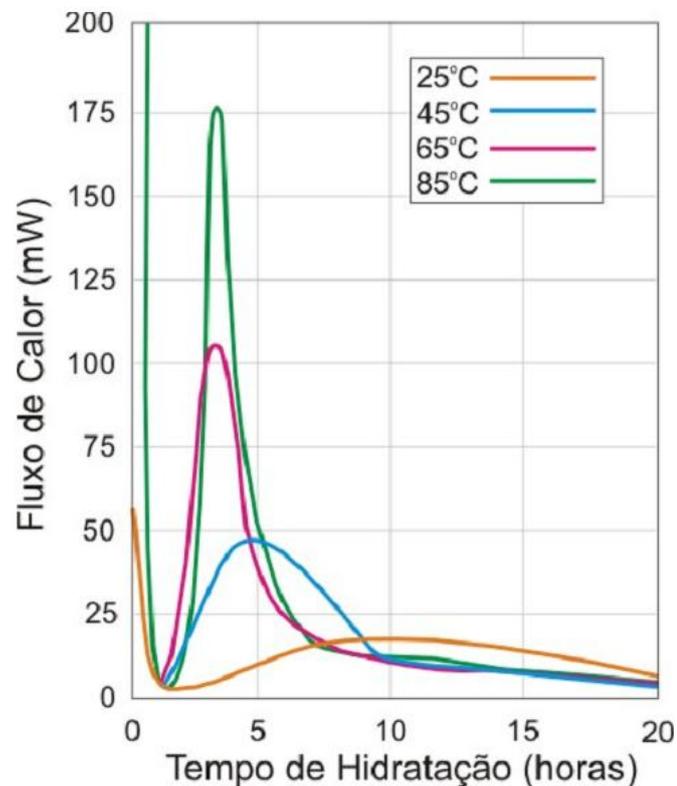


Figura 3.28: Gráfico da influência da temperatura de cura na cinética da hidratação de pastas com cimento classe G (MICHAUX *et al.*, 1990).

3.4.3. Degradação por ataque ácido da pasta cimentícia na presença de CO₂

Um poço de extração de hidrocarbonetos ou de injeção de gás carbônico, normalmente trespassa diversas zonas ou perfis estratigráficos do subsolo, regiões

estas que contém águas com íons (por exemplo, solução salina), fluídos corrosivos e gases (CO_2 , H_2S e O_2) (NÓBREGA, 2008; TÁVORA, 2007). Estes agentes corrosivos podem ser provenientes da formação geológica (HCl , HF , H_3PO_4 e H_2SO_4) que são gerados a partir do ciclo biológico de bactérias (MAGOT *et al.*, 2000) e da ação do homem, através dos métodos de recuperação avançada de petróleo, como o H_2CO_3 e o próprio HCl .

Estes produtos corrosivos normalmente estão dissolvidos em água, que combinada com os gases dissolvidos, tem pH mais ácido e por terem salinidade elevada, possuem uma condutividade maior no meio. Este tipo de fluído é ainda mais agressivo aos componentes de um poço (MOCZYDLOWER, 2005; NÓBREGA, 2008; TÁVORA, 2007).

As pastas de cimento, na presença de meios ácidos, sofrem degradação ao longo do tempo de exposição. Devido a sua composição química, expostos a ambientes ricos em dióxido de carbono desenvolvem um mecanismo de depreciação de suas propriedades químicas, físicas e mecânicas a ponto de sua integridade estrutural ser comprometida. Este conjunto de reações envolve o ataque químico do CO_2 da pasta de cimento (BICZOK, 1972; BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007; KUTCHKO *et al.*, 2007) .

O ataque ácido é um processo constituído por várias etapas. Primeiramente, o gás carbônico entra na matriz da pasta de cimento endurecida, através de difusão. Esta migração pode ocorrer por duas maneiras: através da matriz cimentícia, de velocidade muito lenta, ou pela solução presente na rede capilar da pasta, forma mais efetiva.

O CO_2 injetado, que sob condições de pressão e temperatura do poço tem baixas tensões superficiais por apresentar baixa viscosidade e com grande densidade. Estas propriedades garantem uma grande capacidade de penetrar nos poros da matriz cimentícia e reagir com a água, formando ácido carbônico (Reação 3.06). (BERTOS *et al.*, 2004; ROCHELLE *et al.*, 2004; HARTMANN *et al.*, 1999; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

Com a formação do ácido carbônico, a solução presente na rede capilar da pasta de cimento endurecida deixa de ser alcalina (pH próximo de 13) e se torna mais ácida (valores menores que 7). Este ácido diluído no interior da rede desencadeia frentes de reações químicas cíclicas, que provocam a degradação da estrutura física da matriz cimentícia de forma contínua e paralela, como observado na Figura 3.29 (KUTCHKO *et al.*, 2007; BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007; DUGUID *et al.*, 2004).

Tanto a frente de degradação quanto a frente de dissolução são horizontes de reações químicas, sendo que a frente de dissolução é a região onde os compostos do cimento Portland (hidróxido de cálcio e fases de silicato de cálcio) são dissociados e reagem com o ácido carbônico formado pela presença do CO_2 . Os produtos desta reação são carbonatos de cálcio, precipitados na região anterior (ou mais interna) a da frente de degradação (BARLET-GOUÉDARD, 2007; DALLA VECCHIA, 2009).



Figura 3.29: Imagem de MEV representando o esquema da alteração da pasta de cimento devido às reações em meio CO_2 supercrítico e sua dinâmica de reações (DALLA VECCHIA, 2009).

A etapa seguinte do processo se tem com o ácido carbônico, no interior da matriz cimentícia, dissociado-se em íons de carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e hidrogênio (H^+), conforme Reação 3.07. Em paralelo ocorre a decomposição da portlandita (Ca(OH)_2 , Hidróxido de cálcio) da pasta de cimento (Figura 3.29), em Ca^{2+} e OH^- (Reação 3.08), que reagem com os íons formados na Reação 3.07. O

resultado final é a precipitação de carbonato de cálcio, nas formas de calcita, aragonita, ou vaterita, além de gel de ácido silícico, hidróxido de alumínio e óxido de ferro, em uma área mais distante da superfície (Figura 3.29), como mostrado nas reações 3.09 e 3.10 (BICZOK, 1972; BERTOS *et al.*, 2004; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; KUTCHKO *et al.*, 2007; HARTMANN *et al.*, 1999; BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007; LÉCOLIER *et al.*, 2007; CALLY *et al.*, 2005).

(3.07)

(3.08)

(3.09)

(3.10)

Na área onde ocorreu a precipitação dos carbonatos, oriundos da região de dissolução (zona 1), ocorre um selamento dos poros, tornando a pasta mais densa, menos porosa e com dureza maior do que no seu estado natural não atacado pelo meio ácido. Após o tamponamento da rede capilar da matriz cimentícia, ocorre uma desaceleração do processo, visto que o carbonato de cálcio (CaCO_3) é menos solúvel que o produto anterior, hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), e por ser mais denso, dificulta a difusão do CO_2 para o interior da composto (BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007). A velocidade da frente da degradação diminui, entretanto as reações de degradação do Ca(OH)_2 persistem.

Após a dissolução do Ca(OH)_2 e a formação do CaCO_3 , o pH da pasta cai de 14 para uma faixa de 12 e a frente de degradação passa a agir na estrutura do segundo, dissolvendo-a. Com a depleção do hidróxido de cálcio, a concentração de íons de carbonato (CO_3^{2-}) diminui, sendo a reação dominada pelo bicarbonato de cálcio solúvel em água (HCO_3^-), como mostrado na reação 3.11. Este bicarbonato consegue se difundir com mais facilidade para o exterior da matriz do cimento (BICZOK, 1972, MOSKVIN, 1980 e BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007).

(3.11)

Esta reação é chamada de bicarbonatação, e é observada entre as zonas 2 e 3 da Figura 3.29. A zona 3 foi carbonatada (Reação 3.10) no primeiro ciclo e depois sofreu uma bicarbonatação (Reação 3.11). A literatura determina que este é o estágio final da degradação por ataque ácido em presença do CO_2 . Após a dissolução total do CaCO_3 , o pH do meio se torna mais ácido e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e os componentes do cimento ainda anidros (C_3S e C_2S) da pasta começam a se dissociar na forma de sílica gel amorfa, carbonatos de cálcio, água e íons de Ca^{2+} lixiviados (Reação 3.12). Tanto a reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quanto a do C-S-H formam carbonatos de cálcio, como por exemplo aragonita, vaterita e calcita (SCHERER *et al.*, 2005; KUTCHKO *et al.*, 2007; CAREY, 2007; PEIYU *et al.*, 2007; LÉCOLIER *et al.*, 2007; CALLY *et al.*, 2005).

(3.12)

Já as fases aluminatos e a dissolução da ferrita, quando decompostas, resultam em íons Fe^{3+} e Al^{3+} . Entretanto, este processo é mais lento e necessita de um pH ainda mais ácido do que o necessário para decompor a portlandita e o C-S-H (BICZOK, 1972, MOSKVIN, 1980 e LÉCOLIER *et al.*, 2007).

Com o término do ataque ácido esse processo não cessa, a pasta de cimento degradada (zona 3 da Figura 3.29), ficando altamente porosa, com natureza frágil e com baixa dureza. Estruturas com estas propriedades perdem sua integridade e sua capacidade de selamento hidráulico (CAREY, 2007).

Como dito anteriormente, a velocidade de degradação por ataque ácido do CO_2 depende do transporte do fluido ácido ao longo da estrutura cimentícia. Redes de poros com dimensões apropriadas, intercomunicação e com a presença de água tem maiores chances de desenvolverem zonas de degradação em taxas mais elevadas (CÁNOVAS, 1988; NEVILLE, 1997), visto que PAPADAKIS *apud* NEVILLE (1997) afirma que a difusão iônica através da água é cerca de 4 vezes maior do que através do ar. Já o aumento da pressão eleva a taxa de reação (BERTOS *et al.*, 2004). Outro fator influente é a concentração de ácido do meio ao qual a pasta de cimento está inserido (LÉCOLIER, 2007).

Estudos conduzidos por BARLET-GOUEDARD *et al.*(2007); DUGUID *et al.* (2005), KUTCHKO *et al.*(2007); DALLA VECCHIA (2009) e MORAES (2012) mostram que, em condições de pressão, temperatura elevadas e na presença de CO₂ supercrítico, como as encontradas nos poços de exploração de hidrocarbonetos e injeção de CO₂, a degradação por ataque ácido ocorre em uma grande velocidade. A degradação incide principalmente na superfície de exposição ao meio. Ao longo do tempo, devido à permeabilidade do material cimentício, as regiões mais internas da pasta começam a ser deterioradas, conforme mostrado na Figura 3.30. Observou-se que as maiores taxas de degradação em meio ácido foram observadas até os 7 primeiros dias. A partir desta idade, ocorre uma redução na velocidade da formação das camadas carbonatadas e bicarbonatadas.

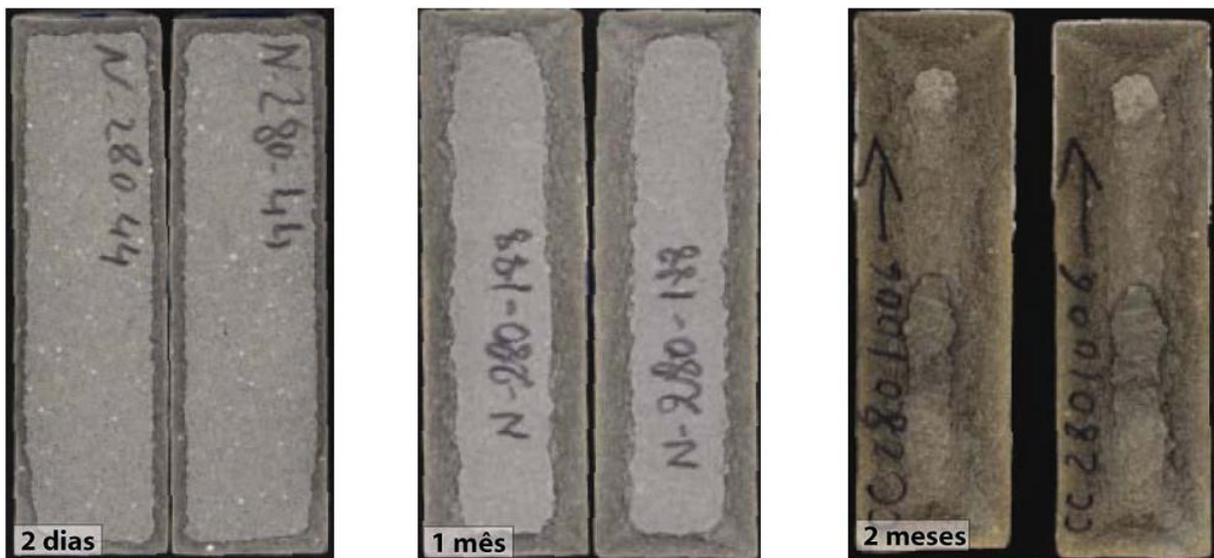


Figura 3.30:Corpos de prova de cimentos degradados por CO₂ supercrítico (adaptado BARLET-GOUEDARD *et al.*, 2007).

Apesar de aglomerantes classes API (cimento classe G e H), procedimentos de curas e condições de meio (pressão, temperatura, solução) diferentes, todos os experimentos (BARLET-GOUEDARD *et al.*(2007); DUGUID *et al.* (2005), KUTCHKO *et al.*(2007); DALLA VECCHIA (2009) e MORAES (2012)) apresentaram mesma tendência na resistência à degradação na presença de CO₂, variando apenas a velocidade de penetração da frente de degradação. Entretanto, o processo de ataque ácido do CO₂, em laboratório, ocorre de maneira muito mais rápida do que as observadas em campo, principalmente quando a solução empregada é água devido

à falta de íons presentes na água de formação, como por exemplo cloretos e sulfatos, que são responsáveis por uma taxa de dissolução de hidróxido de cálcio menor do que a desenvolvida em água (CAREY *et al.*, 2007; SCHERER *et al.*, 2010).

O ataque ácido, em condições ambientes de poço, ganha mais velocidade, devido às temperaturas e pressões elevadas, além da alta difusividade do CO₂, que por estar no estado supercrítico possui uma baixa viscosidade e uma alta densidade (GINNEKEN *et al.*, 2004; HARTMANN *et al.*, 1999; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007). A taxa de dissolução do hidróxido de cálcio também é alterada. Com a sua redução, eleva-se a descalcificação dos silicatos e dos aluminatos, tendo como consequência a precipitação de carbonato de cálcio em maiores quantidades. A presença de CO₂ supercrítico também aumenta a reatividade do hidróxido de cálcio, do C-S-H, através da dissolução desses elementos, fazendo com que a água adsorvida seja liberada (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; HARTMANN *et al.*, 1999).

Apesar de serem realizados em condições controladas, os resultados obtidos nos ensaios de laboratório são difíceis de interpretar. Devido à dissolução e precipitações de diversos minerais, ocasionados pelas reações de carbonatação acelerada, leva ao consumo significativo do cálcio, principalmente na parte mais externa da pasta de cimento. Como resultado desta degradação, observam-se diversos cristais de carbonato na superfície do corpo-de-prova (Figura 3.31) (FERNÁNDEZ BERTOS, 2004; HARTMANN, 1999; LÉCOLIER, 2007; DALLA VECCHIA, 2009).

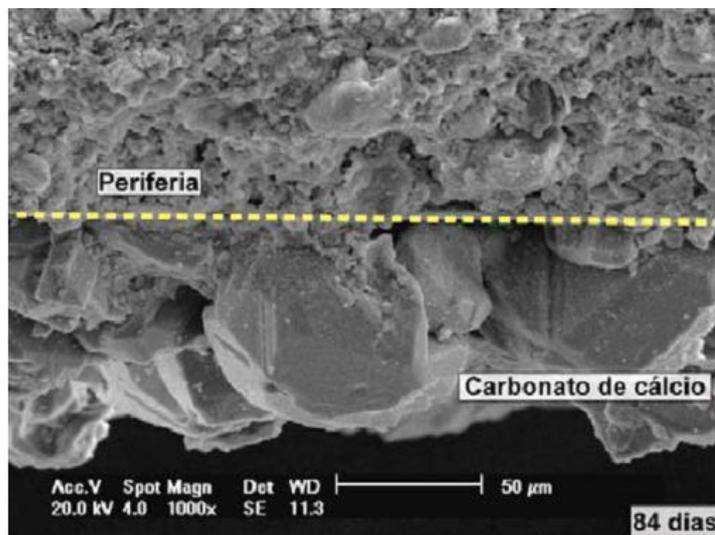


Figura 3.31: Imagem de MEV ilustrando a formação de cristais na superfície do corpo de prova (DALLA VECCHIA, 2009).

Segundo GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.* (2007), DALLA VECCHIA (2009) e MORAES (2012), as reações do ataque ácido em presença do CO₂ supercrítico, em condições de pressão e temperatura elevadas, desenvolve-se de maneira muito rápida nos primeiros dias. Entretanto, devido ao tamponamento dos poros pela precipitação de carbonato de cálcio, a taxa de degradação reduz com o tempo.

O padrão de comportamento observado em campo é semelhante ao obtido em ensaios de carbonatação em laboratórios. Entretanto, a intensidade destas degradações é menor em campo. Citam-se como exemplos as análises de testemunhos extraídos de dois poços, um da Unidade de Sacroc no Estado do Texas (EUA), conduzido por CAREY *et al.*(2007) e outro no Centro de testes dos campos de óleo nas Montanhas Rochosas, em Caspar, no estado do Wyoming (EUA), conduzido por SCHERER *et al.*, 2010.

O poço de Sacroc foi perfurado em 1950, para a exploração de petróleo e, desde 1972, ocorre a recuperação avançada de petróleo, sendo empregado a injeção de CO₂. A profundidade deste poço é de 2.131m, e empregou-se um cimento equivalente ao API classe A. Os testemunhos analisados foram retirados de profundidade de 2.000m, na região da rocha selo. Como pode-se observar na Figura 3.32, após 30 anos de uso, o preenchimento do espaço anular sofreu degradação nas interfaces entre pasta de cimento e tubulação (camadas de 1 a 3 mm) e entre pasta de cimento e formação rochosa (camadas de 1 a 10mm), sendo que na primeira interface o ataque químico foi menor que na segunda (CAREY *et al.*, 2007).



Figura 3.32: Testemunhos de aço, pasta de cimento e rocha do campo SACROC, Texas, EUA (DALLA VECCHIA, 2009 adaptado Carey *et al.*, 2007).

Outra observação importante obtida através destes testemunhos foi a migração ascendente do CO₂ injetado, pois os mesmos foram extraídos de uma profundidade de 100 m acima do ponto de injeção. Entretanto, não se sabe o grau da degradação das outras regiões do poço ao longo de sua extensão, sendo desconhecido o quão distante está esta migração da superfície.

Já o poço do Wyoming tem sido explorado a 26 anos para a exploração de petróleo e emprega-se a técnica de injeção de CO₂ para a extração do óleo. A profundidade deste poço é de cerca de 1.780 m, e empregaram-se dois sistemas cimentícios: 50% cimento API classe G e 50% de cinza volante, bentonita e polímero, e cimento API classe G e aditivos aceleradores de pega e retentores de água. Os testemunhos analisados foram retirados das profundidades de 933,33 m; 1.173,00 m; 1.670,50 m; 1.671,00 m; 1.674,00 m e 1.676,30 m. As análises mostram que a pasta de cimento sofreu degradação nas regiões de interface entre pasta de cimento e formação rochosa e com a tubulação de revestimento, com grande perda de cálcio devido às reações provocadas pelo ataque ácido, resultando em regiões de cimento muito porosas (SCHERER *et al*, 2010).

Apesar da grande maioria da espessura das pastas terem mantido suas integridades, nos dois casos, as pastas presentes nas interfaces não obtiveram desempenho satisfatório. Desconhece-se que exista alguma falha ou falta de adesão, entretanto, se não houver, os traços das pastas não foram adequados para resistir a agressividade do meio, transformando-se em uma zona porosa, permitindo assim a migração de CO₂ em direção à superfície.

Existem poucos trabalhos que descrevem estudos a respeito da degradação provocada pelo ataque do CO₂ em pastas de cimento com aditivos incorporados ou novos sistemas cimentícios à base de cimento Portland.

BARLET-GOUÉDARD *et al.* (2007) estudaram o comportamento de um sistema cimentício composto por Cimento Portland Classe G, aditivos antiespumante, dispersante e retardador de pega frente ao ataque ácido do CO₂, em meios com CO₂ supercrítico úmido e água e em solução salina saturada com CO₂ supercrítico durante o período de 12 horas até 180 dias. Os resultados deste trabalho mostraram que a taxa de degradação ocorre numa maior intensidade nos primeiros dias (1-2 mm após 44 horas), e depois se reduz (5 a 6 mm depois de 21 dias de ataque; aos 42 dias 2 mm, e 7 mm aos 56 dias) devido ao tamponamento da

rede de capilares pela precipitação de carbonato de cálcio. Também observou que em meio salino a velocidade do ataque ácido é menor do que em água (após dois dias de exposição à solução salina (4 M) a profundidade de degradação foi de 200 μm). Ainda, os autores apresentaram um sistema cimentício resistente ao ataque do CO_2 , afirmando que este tem melhor desempenho frente à degradação química, entretanto, não são apresentados valores da profundidade da zona de alteração e as imagens mostradas não tem parâmetros que possibilitem o seu dimensionamento. Além disso, a composição do sistema cimentício não foi especificada uma vez que o mesmo foi patenteado.

Já BERGE (2005) descreve outro sistema cimentício resistente ao CO_2 , baseado na mistura de cimento Portland (em quantidades menores do que 30% em volume) e de um aglomerante com alto teor de alumina, além do uso de sílica e látex. Essa mistura foi aplicada em dois poços de exploração de hidrocarbonetos. Apesar de não apresentar resultados, o autor afirma que o novo aglomerante apresentou desempenho superior ao cimento Portland puro devido a menor quantidade de hidróxido de cálcio formado na hidratação deste novo aglomerante que resulta em um aumento da resistência ao ataque ácido.

SANTRA *et al.*(2011) submeteram um sistema cimentício, resistente a CO_2 , ao ensaio de carbonatação acelerada, a 14 MPa e 78° C, durante 15 e 90 dias. Os resultados mostram que a profundidade da zona degradada foi menor do que as observadas em pastas de cimento classe G, puras, nas mesmas condições de ensaio. Apesar das afirmações, não apresentam dados relativos às profundidades de degradação após o ataque ácido e também não especificam a composição química do sistema resistente.

STRAZISAR *et al.* (2009) compararam o desempenho frente ao ataque químico provocado pelo CO_2 de dois sistemas compostos com cimento Portland classe H e cinza volante (35% : 45% e 45% : 35%) em condições de pressão e temperaturas elevadas. Os resultados mostram uma profundidade de degradação mais acentuada do que as observadas em pastas de cimento classe H puras, sendo que o sistema com maior quantidade de cinza teve o pior desempenho. Isto acontece devido ao retardo da taxa de hidratação e de formação de produtos hidratados.

CHOUGNET *et al.* (2009) estudaram as alterações na permeabilidade de pastas com cimento Portland, relação a/a 0,45, sílica, areia moída, partículas de polímeros (*polystyrene acrylate latex*) e aditivos antiespumante, redutor de perda de fluído e dispersante. Observaram que a permeabilidade da água neste material compósito é menor do que a pasta de referência com apenas cimento. Graças a essa baixa permeabilidade, pode-se esperar uma melhora na durabilidade do compósito quando colocado em meio com fluídos agressivos. Teoricamente, a redução da permeabilidade da pasta, via tamponamento ou refinamento de poros, reduz a velocidade de difusão do CO₂ pelo interior da matriz cimentícia. Entretanto, não se pode afirmar, no caso da sílica, se o efeito tamponamento supera o efeito nocivo da acidificação do meio. Desta maneira, não se pode garantir que a resistência à degradação do ataque químico realmente vai acontecer.

JUPE *et al.* (2008) testaram sistemas cimentícios com cimento e sílica, cimento e zeolita, cimento, zeolita e sílica, cimento, sílica e aditivos retardadores de pega. Observaram que nas misturas com sílica não existe a formação de portlandita e sim de tobermorita, produto este que apresenta uma maior resistência ao ataque ácido do CO₂. Entretanto, não foram executados testes para a verificação da resistência à degradação frente ao CO₂ destas pastas aditivadas.

3.4.4. Propriedades mecânicas das pastas de cimento Portland

Segundo ROCHELLE *et al.* (2004), os poços de exploração de hidrocarbonetos têm vida útil de projeto de 25 anos. Entretanto, devido à expectativa do emprego destes reservatórios tanto por recuperação avançada de petróleo quanto através do armazenamento geológico de carbono, os componentes devem estar dimensionados para manter suas propriedades físico-químicas por um período maior. Desta maneira, é extremamente necessário projetar os materiais empregados para que o poço mantenha sua integridade frente aos ataques químicos e às solicitações mecânicas.

Poços de exploração de hidrocarbonetos e de injeção de gás carbônico estão submetidos a solicitações ao longo de todo o período de exploração, injeção e

abandono. Estas tensões podem ser classificadas conforme a aplicação do esforço em quase estáticas e dinâmicas (CAMPOS, SIMÃO, TEIXEIRA e CONCEIÇÃO, 2002; GARCÍA, 2007; SUMAN e ELLIS, 1977).

As tensões quase-estáticas são ocasionadas por mudanças na pressão no interior do revestimento (bombeamento e injeção), pressão adicional aplicada ao interior do revestimento (aumento da pressão bombeamento quando o poço não apresenta a mesma produção) e mudanças de temperatura (a injeção de vapor de água para recuperação avançada de reservatórios). Já as solicitações geradas por processos dinâmicos são observadas durante a operação de canhoneio (momentânea), injeção de vapor (de maneira periódica e cíclica), impacto para a abertura de janelas no poço e a pressão exercida pelo gás, proveniente da formação geológica, na microestrutura do cimento (BACKE, LILE, LYOMOV, ELVEBAKK e SKALLE, 1999; GARCÍA, 2007; SUMAN e ELLIS, 1977).

A Figura 3.33 apresenta, simplificada, as solicitações sofridas por um poço, ocasionadas principalmente pelo peso próprio do poço (Tensão Vertical, σ_v) e pela formação rochosa adjacente (Tensão horizontal, σ_H). Também existem solicitações cíclicas como a pressão para a extração ou injeção de CO_2 (Força de Extração/injeção, P_f). Observa-se, na Figura 3.34, a representação de outras tensões atuantes como a tensão radial (σ_r) e a tensão tangencial (σ_θ) (SUMAN e ELLIS, 1977; THIERCELIN *et al.*, 1997 e CORREIA, 2009).

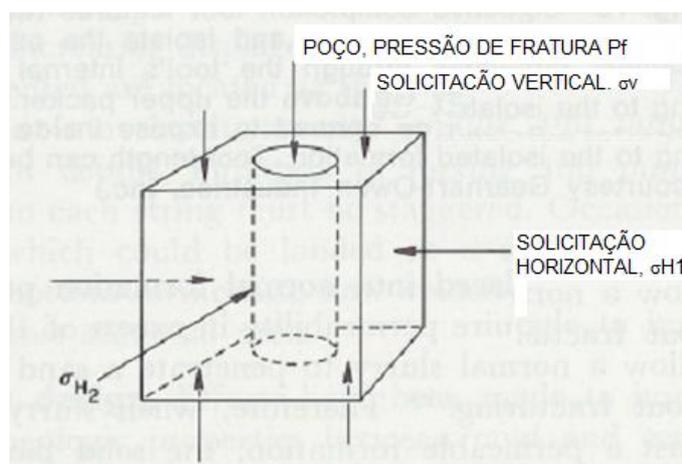


Figura 3.33: Representação das solicitações em um poço de exploração de hidrocarbonetos (SUMAN e ELLIS, 1977).

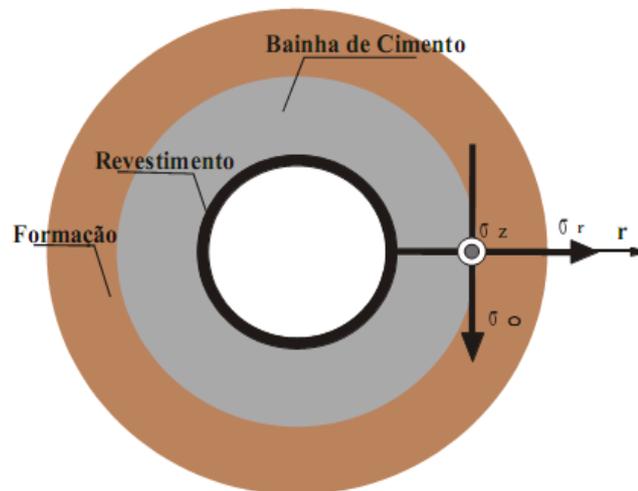


Figura 3.34: Diagrama de tensões (radial e tangencial), (CORREIA, 2009 adaptado de THIERCELIN *et al.*, 1997).

Entretanto, as normas regulamentadoras das pastas de cimento para poços de petróleo (API Especificação 10A, 2000; API Especificação 10B, 2000 e NBR 9831, 2006) apenas especificam a resistência à compressão. Segundo CORREIA (2009), a ideia de que quanto maior a resistência à compressão, melhor é o desempenho estrutural do poço foi defendida, ao longo de muito tempo, por diversos pesquisadores.

As alterações da microestrutura, ocasionadas pelos ataques químicos, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas da pasta de cimento Portland. Segundo CAREY *et al.* (2007) e SCHERER *et al.*, (2005), em graus moderados de alteração, esta degradação é benéfica, visto que o carbonato de cálcio precipitado aumenta a resistência à compressão, além de reduzir a porosidade e consequentemente a permeabilidade. Entretanto, em níveis de degradação mais avançadas, a resistência a solicitações mecânicas se reduzem cerca de 30%, em 42 dias (BARLET-GOUÉDARD *et al.*, 2007; DALLA VECCHIA, 2009), e cerca de 50% (LÉCOLIER, 2007), em um ano, visto que o C-S-H da pasta é decomposto e a formação de CaCO_3 no interior da microestrutura pode gerar fissuras, visto que este composto tem volume de cerca de 12% maior do que o CaOH, resultando em um material de natureza bem mais frágil, como observado na Figura 3.35 (SCHERER *et al.*, 2005; PEIYU *et al.*, 2007; MOSKVIN, 1980)).

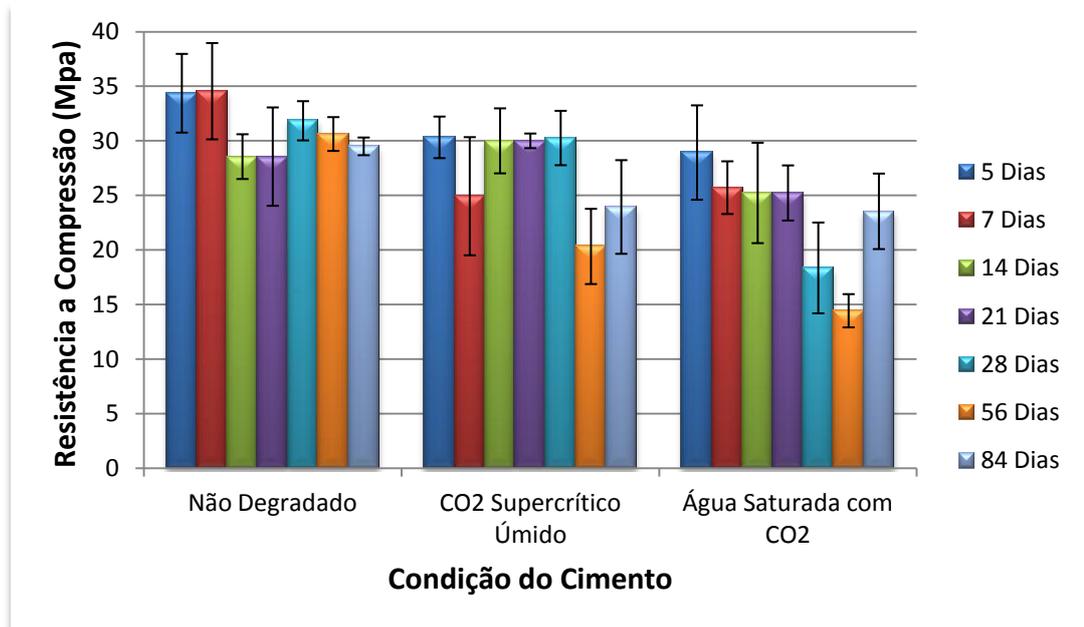


Figura 3.35: Resistência à compressão da pasta de cimento classe G exposta a reações de degradação com CO_2 (DALLA VECCHIA, 2009).

3.4.5. Porosidade e difusão

Além da resistência às solicitações mecânicas, outro fator muito importante é a porosidade da pasta de cimento. É a propriedade de isolamento da pasta de aglomerante que impede o contato das substâncias agressivas (cloretos, sulfatos, dióxido de carbono) com a tubulação do revestimento do poço, evitando assim sua corrosão (LÉCOLIER, 2007).

A penetração da solução salina, nas estruturas mais porosas, devido ao ataque ácido em presença de CO_2 e fissuração excessiva, acontecem de maneira muito mais fácil. A inserção destes fluidos agressivos se dá por capilaridade, que é influenciada pela tensão superficial, pela viscosidade e pela densidade da solução presente nos poros da pasta de cimento endurecida. Esta movimentação também depende do diâmetro, da dimensão da abertura do poro, da distribuição destes vazios e sua intercomunicação.

As reações de degradação, nas pastas de cimento, em condições de pressão e temperatura elevada, influenciam na velocidade da difusão devido a decomposição

do hidróxido de cálcio, tornando a matriz cimentícia mais porosa, facilitando a entrada de água. O tempo de deslocamento destes íons tende a aumentar pois, segundo NEVILLE (1990), a velocidade de difusão dos íons agressivos na água é muito maior do que no ar.

Entretanto, a deposição de carbonato de cálcio numa região adjacente, sela os poros, tornando àquela área menos permeável. Desta maneira a taxa de difusão se reduz ao longo do tempo (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; KUTCHKO *et al.*, 2007; STRAZISAR *et al.*, 2008; DALLA VECCHIA (2009), MORAES (2009)), como pode-se observar na Figura 3.36.

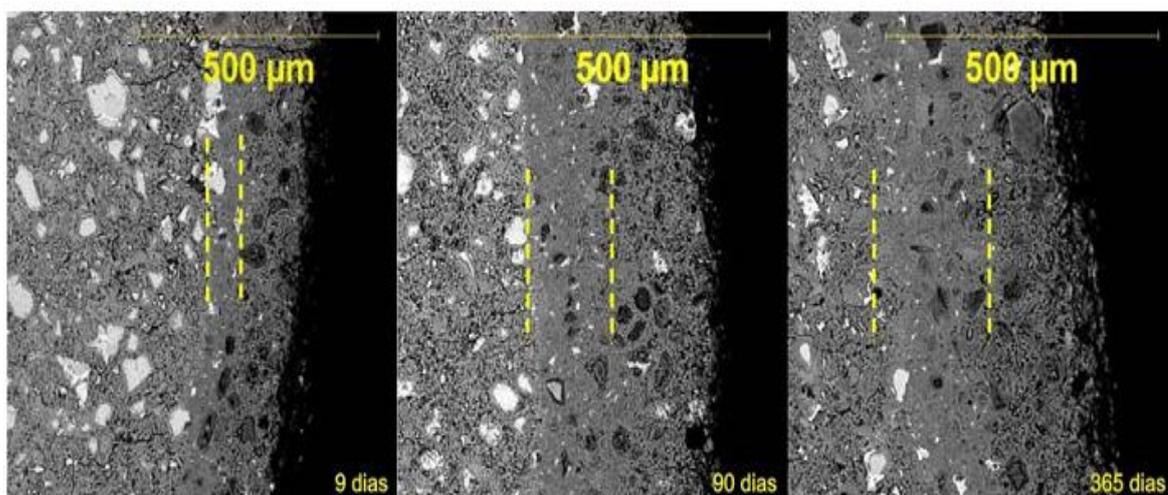


Figura 3.36: Imagem de MEV representando a profundidade de penetração da carbonatação e espessura da camada com precipitação de CaCO_3 na pasta de cimento classe H, no intervalo de 9 a 365 dias de exposição ao CO_2 Supercrítico (STRAZISAR *et al.*, 2008).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Considerações Gerais

Foram desenvolvidos procedimentos experimentais que tem como finalidade fornecer informações a respeito dos efeitos provocados pela adição de redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à degradação ao ataque do CO₂ em meio ácido no cimento classe G. Desta maneira, esta pesquisa não objetivou determinar uma faixa ótima para nenhum dos aditivos, nem levou em conta o fator econômico, e sim, visou trazer informações fundamentais que permitam o acúmulo de conhecimento necessário para o desenvolvimento futuro de sistemas cimentícios com maior resistência a ataques químicos em presença de CO₂.

Este trabalho foi realizado utilizando as estruturas dos laboratórios do CEPAC- Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono; Laboratório de Materiais de Construção e LAMET- Laboratório de Materiais Metálicos da PUCRS.

4.2. Variáveis experimentais

A fim de analisar a influência dos aditivos incorporados na pasta de cimento Portland, seja individualmente ou em conjunto, durante o programa experimental, desenvolveu-se um estudo fatorial. A escolha das variáveis e suas faixas de abrangência objetivaram isolar e caracterizar as mudanças provocadas na microestrutura da pasta de cimento. Isto também auxiliou o entendimento da influência destes compostos nas propriedades físico-químicas da mistura e na sua resistência ao ataque químico em presença de CO₂.

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta os três aditivos estudados, de maneira individual, seus teores e as relações a/a utilizadas para a elaboração das pastas, os quais são descritos detalhadamente a seguir.

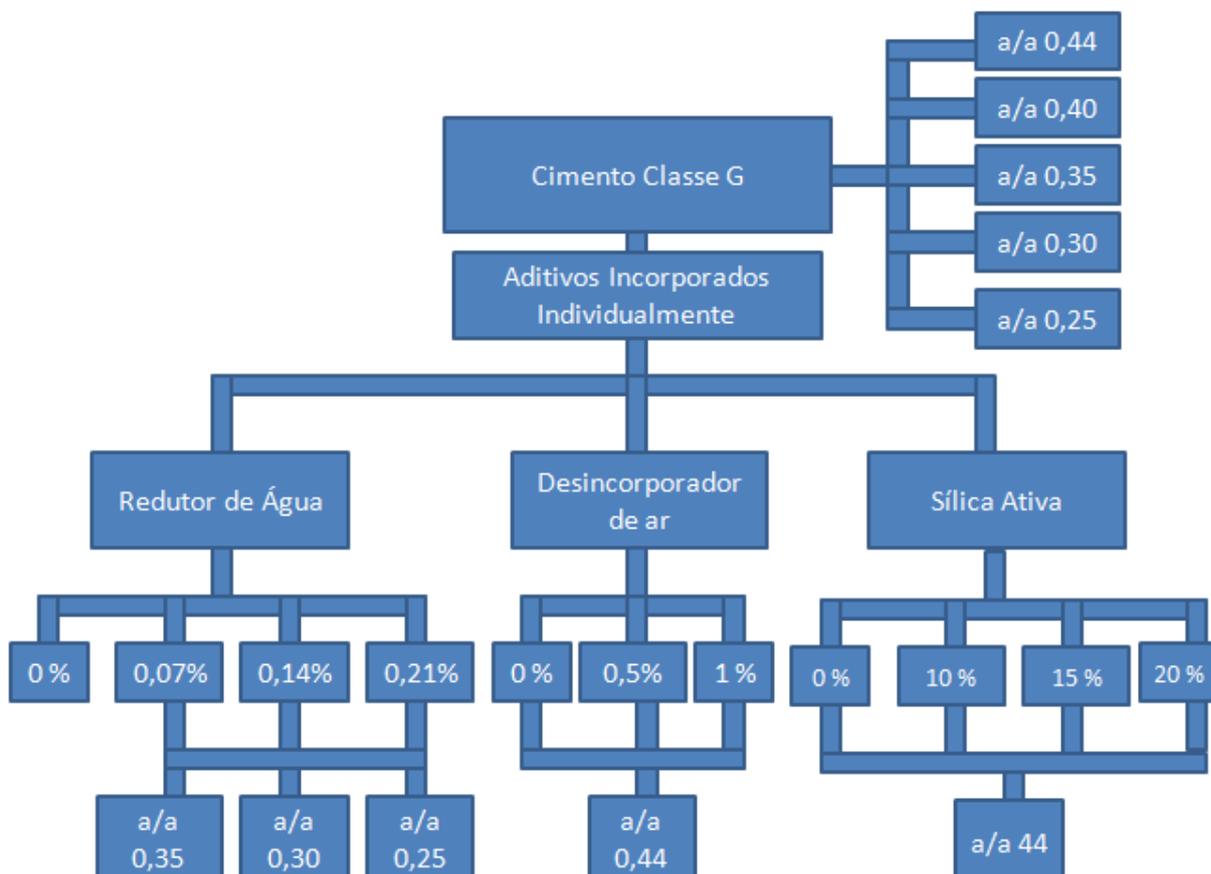


Figura 4.1: Fluxograma representando as pastas elaboradas à base de cimento Portland Classe G com incorporação de aditivos adicionados individualmente.

Após se conhecer as influências dos aditivos empregados de maneira individual, investigou-se a influência na resistência à degradação química em meio ácido da incorporação dos 3 aditivos em conjunto, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 4.2.

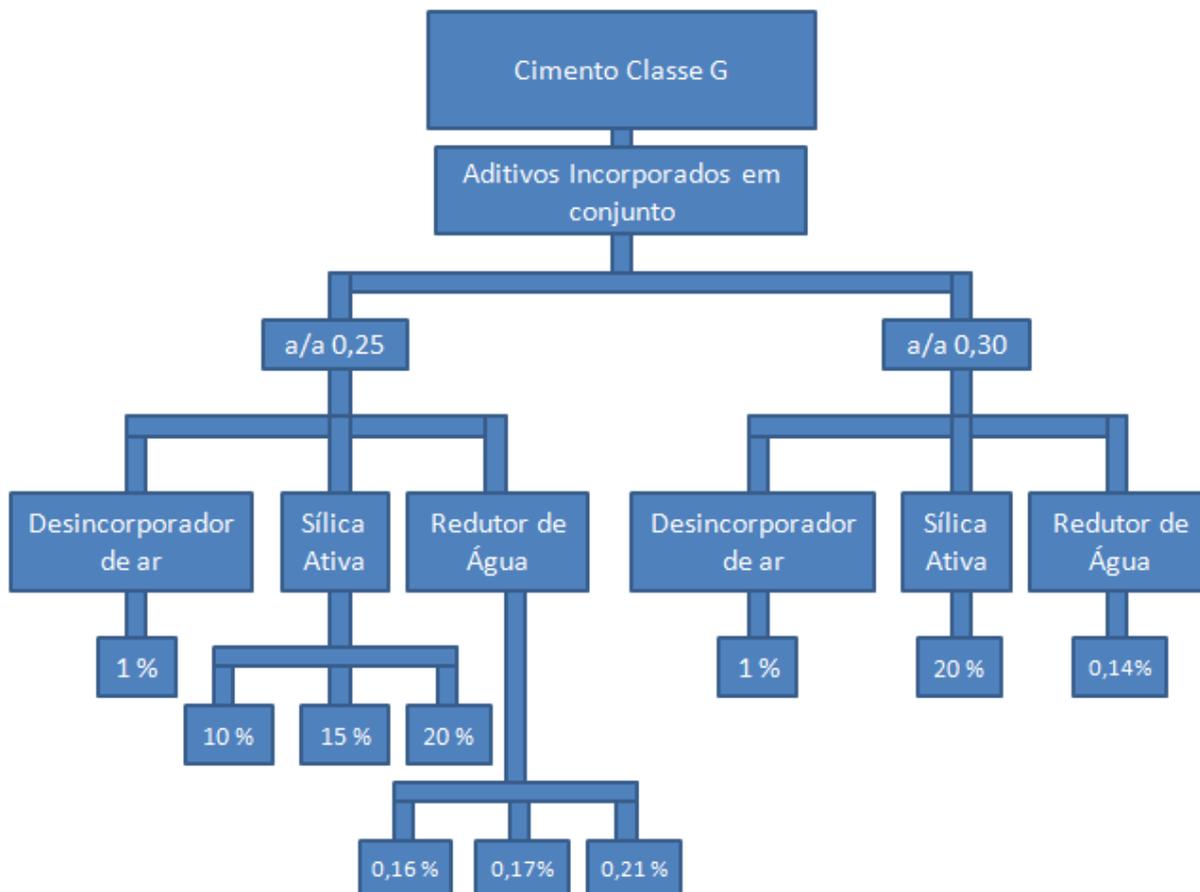


Figura 4.2: Fluxograma representando as pastas elaboradas à base de cimento Portland classe G com adição de aditivos adicionados em conjunto.

O desempenho das pastas aditivadas frente ao CO_2 supercrítico foram comparadas com o desempenho da pasta padrão, indicada nas normas API Especificação 10A (2002); API Especificação 10B (2002) e NBR 9831 (2006). Esta mistura emprega cimento Portland classe G com uma relação água/aglomerante 0,44 e é utilizada para a determinação das propriedades físico-químicas de cimentos para cimentação de poços de hidrocarbonetos.

4.3. Materiais empregados

4.3.1. Cimento

O cimento empregado neste trabalho é um cimento Portland classe G, cuja composição está representada na Tabela 4.1, e atende os requisitos químicos e físicos especificados nas normas API Especificação 10A (2002) e NBR 9831 (2006), já descritos no item 3.4.1.1.

Tabela 4.1: Composição química do cimento Classe-G (Fonte: fabricante)

Análise Química		
Composição	%	NBR 9831
Perda ao Fogo.	0,72	≤ 3,00
SiO ₂	21,25	
Al ₂ O ₃	3,95	
Fe ₂ O ₃	4,57	
CaO	64,14	
MgO	2,31	≤ 6,00
SO ₃	2,27	≤ 3,00
Na ₂ O	0,25	
K ₂ O	0,33	
Eq. Na ₂ O	0,47	≤ 0,75
CaO Livre	1,01	≤ 2,00
Resíduo Insolúvel	0,24	≤ 0,75
Módulo de Sílica	2,49	
Módulo de alumina-ferro	0,86	
Fator de saturação em cal	95,54	
C ₃ S	60,00	48-65
C ₂ S	15,66	
C ₃ A	2,75	≤ 3,00
C ₄ AF	13,90	
2C ₃ A+C ₄ AF	19,39	≤ 24,00

4.3.2. Aditivos Utilizados

Os aditivos utilizados neste trabalho foram o redutor de água, a sílica ativa e o desincorporador de ar, conforme descritos nos itens a seguir.

4.3.2.1. Aditivo Redutor de Água

Foi empregado um aditivo redutor de água com base em uma cadeia de éter carboxílico modificado, líquido e isento de cloretos. As características técnicas do produto foram descritas na Tabela 4.2. Este produto atende todos os requisitos estipulados pelas normas ASTM C 494 (TIPO A e F) e ASTM 1017.

Tabela 4.2: Características técnicas do aditivo redutor de água (Dados do fabricante, 2010).

Aspecto	Líquido castanho claro
pH	$5,5 \pm 1,0$
Massa específica	$1,100 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Teor de sólidos	$49,0\% \pm 2,45\%$

A quantidade de água presente no aditivo foi descontada da água de amassamento empregada na mistura.

Os teores empregados foram dosados através do emprego do ensaio de *mini-slump* (cone de Kantro), descrito no item 4.6.1, e variaram de 0,07% a 0,21%. Estas quantidades foram os teores mínimos e máximos utilizados para que as misturas analisadas apresentassem trabalhabilidade semelhante à encontrada na pasta padrão (cimento classe G, a/a 0,44, sem aditivos).

4.3.2.2. Aditivo desincorporador de ar

Um aditivo com agentes antiespumantes e isento de cloretos foi utilizado. As características técnicas do produto foram descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Características técnicas do aditivo desincorporador de ar (Dados do fabricante, 2010).

Aspecto	Líquido branco
Massa específica	$1,000 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$

A faixa de dosagem, segundo o fabricante, se encontra entre 0,1% a 1,0% com relação à massa de cimento. Recomenda-se adicionar o aditivo na pasta junto com a água de amassamento.

4.3.3. Sílica Ativa

Foi utilizada uma dispersão aquosa de sílica ativa com 50% de material ativo (teor de sólidos). O restante do material é composto de água, que na mistura foi contada como água de amassamento da mistura, permanecendo a relação água/aglomerante (a/a) em 0,44 (quando incorporado individualmente) e 0,25 ou 0,30 (ao se empregar em conjunto com os outros aditivos empregados neste estudo).

As características técnicas do produto foram descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Características técnicas da emulsão de sílica ativa (Dados do fabricante, 2010).

Aspecto	Líquido viscoso de cor cinza
pH	$8,0 \pm 1,0$
Massa específica	$1,375 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Teor de sólidos	$50,0\% \pm 2,5\%$

Foram testados os teores de 10, 15 e 20% de sólidos, em relação à massa de cimento, tanto de maneira individual, como em conjunto com o aditivo redutor de água e o desincorporador de ar. Valores estes que se encontram na faixa de dosagem estipulada pelo fabricante.

4.4. Preparação das Pastas

O cimento empregado na preparação das diferentes pastas, contendo ou não aditivos, foi o cimento Portland classe G. As características físicas e químicas deste aglomerante atende os requisitos das normas API Especificação 10 A (2002) e NBR 9831 (2006).

O procedimento experimental utilizado para a preparação de todas as pastas estudadas baseou-se nas Normas NBR 9831 (2006) e API 10-A (2002), além do manual da PETROBRAS de Procedimento e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB, 2005 *apud* CORREA, 2009 e RICHARD, 2008).

Na elaboração de todas as pastas foi empregada água deionizada, com o objetivo de evitar contaminações que poderiam influenciar na hidratação do cimento ou no efeito dos aditivos empregados. Foram testadas relações água/aglomerante que variaram no intervalo de 0,44 a 0,25.

4.4.1. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com relação a/a padrão (sem aditivos)

Para fins comparativos, elaborou-se uma pasta padrão de cimento classe G, ou seja, sem aditivos, conforme normas API Especificação 10A (2002); API Especificação 10B (2002) e NBR 9831 (2006), a qual emprega uma relação água/aglomerante de 0,44.

O misturador contendo água deionizada foi acionado a uma velocidade de 4.000 rpm por 15 segundos, enquanto o cimento foi vertido no copo, a velocidade foi então elevada para 12.000 rpm por mais 45 segundos.

Após a homogeneização da pasta, foi realizado o ensaio do *mini-slump*, (descrito no item 4.6.1). Em seguida, os corpos de prova foram moldados conforme descrito no item 4.5.

4.4.2. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com diferentes relações água/aglomerante sem aditivos

Para a avaliação posterior do emprego dos aditivos estudados tornou-se necessário estudar sua influência na formação dos produtos de hidratação, nas modificações na microestrutura e nas propriedades mecânicas ocasionadas pela variação da relação água/aglomerante. Desta maneira, foram testadas as relações de 0,40; 0,35; 0,30 e 0,25 sem o emprego de aditivos.

Para as misturas com relação água/aglomerante 0,40 e 0,35, os procedimentos de mistura utilizados foram os mesmos listados no item 4.4.1. Já para as pastas com menor quantidade de água, para se garantir uma homogeneização adequada e não forçar o equipamento, empregou-se a argamassadeira do Laboratório de Materiais de Construção Civil da Faculdade de Engenharia da PUCRS. Todas as etapas e os tempos foram respeitados.

Seguido da homogeneização das pastas, realizou-se o ensaio do *mini-slump*. Após o teste, os corpos de prova foram moldados conforme descrito no item 4.5.

4.4.3. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com aditivo redutor de água

A relação água/aglomerante de 0,44 não foi empregada para avaliar o aditivo redutor de água, pois durante testes preliminares, resultaram em misturas extremamente instáveis e com grande grau de exsudação. Desta maneira, optou-se pelo emprego de pastas com a/a 0,35; 0,30 e 0,25, definindo a quantidade necessária de redutor de água para alcançar a trabalhabilidade adequada, através de curvas de dosagem.

Os componentes líquidos (água e redutor de água), em quantidades adequadas, foram colocados no copo do misturador. O misturador foi acionado a uma velocidade de 4.000 rpm por 15 segundos, enquanto o cimento foi vertido no copo. Esperou-se 30 segundos, com o equipamento em repouso e acionou-se o

novamente, em uma velocidade de 12.000 r.p.m, por 45 segundos. A parada de 30 segundos após a homogeneização do aditivo redutor de água foi adotada a partir das observações de ensaios preliminares e de informações de trabalhos com o emprego de adições e aditivos redutores de água como HASTENPFLUG (2007) e MELLO (2005). Este tempo foi estabelecido para que as reações de dispersão do aditivo redutor de água com o cimento se iniciassem, produzindo uma mistura mais fluída.

Após a homogeneização da pasta, foi realizado o ensaio do *mini-slump* e em seguida os corpos de prova foram moldados conforme descrito no item 4.5.

As curvas de dosagem do aditivo redutor de água (Figura 4.3) são dadas pelo emprego de uma relação água cimento constante e a variação da dosagem do aditivo (teores altos (0,21%), médios (0,14%) e baixos (0,07%) em relação a massa de cimento) dentro da faixa recomendada pelo fabricante, correlacionados com o desempenho da pasta confeccionada no ensaio do *mini-slump* descrito no item 4.6.1. Foram traçadas curvas de dosagens para as relações água/aglomerante 0,35; 0,30 e 0,25.

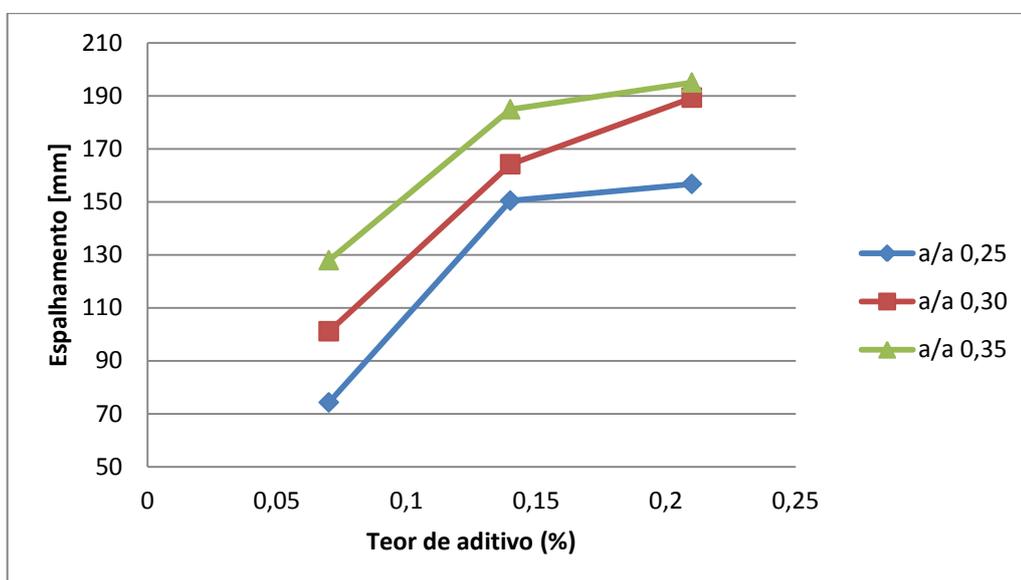


Figura 4.3: Curvas de Dosagem para aditivos redutores de água.

A proporção dos componentes das pastas utilizadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo redutor de água estão listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo redutor de água.

Pasta	a/a	COMPONENTES		
		Desincorporador de Ar	Sílica	Redutor de água [%]
6	0,25	-	-	0,07
7	0,25	-	-	0,14
8	0,25	-	-	0,21
9	0,30	-	-	0,07
10	0,30	-	-	0,14
11	0,30	-	-	0,21
12	0,35	-	-	0,07
13	0,35	-	-	0,14
14	0,35	-	-	0,21

4.4.4. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com aditivo desincorporador de ar

Para a avaliação do aditivo desincorporador de ar, foram empregadas dosagens 0,5% e 1,0% (em relação à massa de cimento) em pastas com relação água/aglomerante 0,44.

Novamente a escolha da quantidade de água empregada foi devido à fluidez da mistura. Desta maneira, evitou-se a necessidade do emprego de outro aditivo, que influenciaria na dinâmica das interações do desincorporador de ar.

O aditivo desincorporador de ar foi incorporado na mistura junto com a água, antes da colocação do cimento.

As pastas utilizadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo desincorporador de ar estão listados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação do aditivo desincorporador de ar.

Pasta	a/a	COMPONENTES		
		Desincorporador de Ar [%]	Sílica	Redutor de água
15	0,44	0,50	-	-
16	0,44	1,00	-	-

4.4.5. Preparação da pasta de cimento Portland classe G com sílica ativa

A sílica ativa foi adicionada nos teores de 10%, 15% e 20% em relação à massa de cimento, em pastas com relação água/aglomerante de 0,44. Estas faixas de dosagem se encontram dentro das especificações do fabricante dos aditivos.

A incorporação de finos em pastas de cimento tende a uma redução da fluidez da mistura. Desta maneira, optou-se pelo emprego desta quantidade de água para se obter a maior fluidez possível, sem que fosse necessária o emprego de outro aditivo.

Como a sílica ativa empregada neste trabalho é uma solução, se incorporava a adição, na mistura, após se colocar a água e antes da adição do cimento.

As pastas utilizadas para o estudo da influência da incorporação da sílica ativa encontram-se listados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Pastas empregadas para o estudo da influência da incorporação de sílica ativa.

Pasta	a/a	COMPONENTES		
		Desincorporador de Ar	Sílica [%]	Redutor de água
17	0,44	-	10	-
18	0,44	-	15	-
19	0,44	-	20	-

4.4.6. Preparação da pasta de cimento Portland Classe G com a adição conjunta de redutor de água, sílica ativa e desincorporador de ar

Para a relação água/cimento 0,25 e teor de 1,0% de aditivo desincorporador de ar, inicialmente, foi adicionada na mistura sílica ativa no teor de 10% e determinada a quantidade de aditivo redutor de água necessária para se alcançar a fluidez fixada (espalhamento do cone de *mini-slump* de 130 ± 10 mm). O mesmo procedimento foi realizado quando se aumentou os teores de sílica ativa para 15% e 20%.

Também estudou-se os maiores teores de aditivos em uma pasta de relação água/aglomerante de 0,30, avaliando as alterações na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂. O procedimento para a confecção das pastas foi semelhante ao aplicado para a confecção das pastas com apenas um aditivo.

Desta maneira, os traços das pastas estudadas utilizando a adição conjunta de aditivos estão listados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Pastas testada para avaliação da influência dos aditivos incorporados em conjunto.

Pasta	a/a	COMPONENTES		
		Desincorporador de Ar [%]	Sílica [%]	Redutor de água [%]
20	0,25	1,00	20	0,21
21	0,30	1,00	20	0,14
22	0,25	1,00	10	0,16
23	0,25	1,00	15	0,17

4.5. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Os corpos de prova empregados para a determinação da profundidade de degradação e da resistência à compressão são cilíndricos com base de 25mm de diâmetro e 50 mm de altura. Para sua obtenção foram empregados moldes de

polipropileno copolímero randômico (PPR). O molde e o corpo de prova podem ser observados na Figura 4.4.

A pasta foi vertida no interior do molde, em duas camadas, sendo que cada camada foi adensada com 20 golpes de uma haste metálica. Após o preenchimento e adensamento, os moldes foram fechados usando disco de vedação e tampa, sendo submetidos à cura térmica utilizando um banho termostatizado com circulação de água a uma temperatura de 60°C durante 8 horas, como descrito na API Especificação 10A (2002).

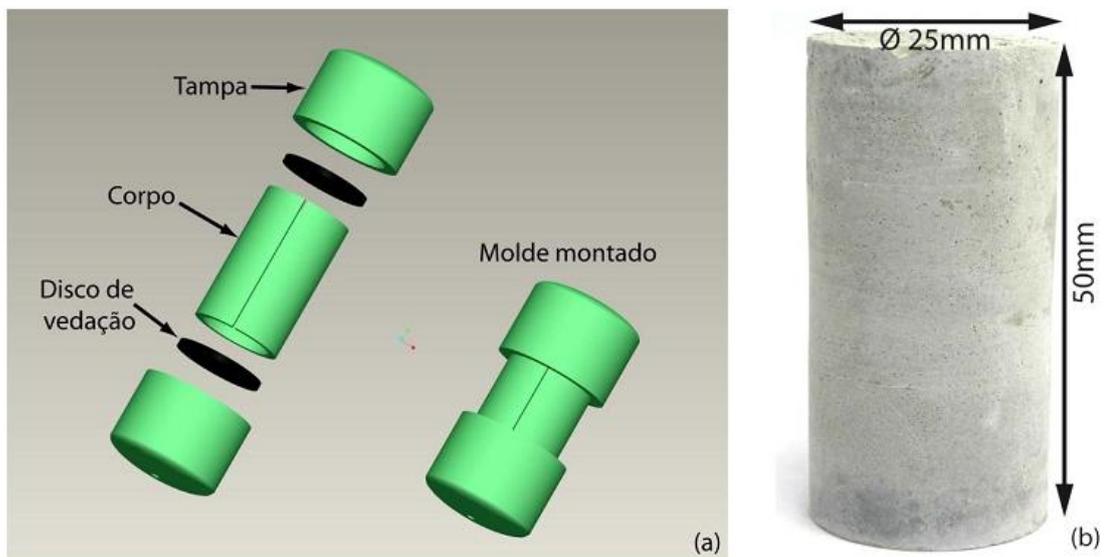


Figura 4.4: (a) Representação do molde corpos de prova de pasta de cimento; (b) corpo de prova moldado.

Para cada mistura foram moldados 19 corpos de prova. Destes, 10 foram submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada (5 em meio de CO_2 Supercrítico úmido, com pureza de 99,99%, os outros 5, em meio em água deionizada saturada com CO_2 dissolvido), enquanto os outros 9 foram reservados para ensaios de resistência à compressão (em três idades, aos 3, 7 e 28 dias). Após o ensaio de carbonatação, 3 corpos de prova por meio foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão axial simples, enquanto os 2 restantes foram utilizados para a determinação de profundidade de carbonatação, análise da microestrutura por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e TGA.

Os 09 corpos de prova que não foram expostos ao CO₂ nas idades de 3, 7 e 28 dias foram submetidos ao ensaio de compressão simples, sendo ensaiados três corpos de prova para cada idade.

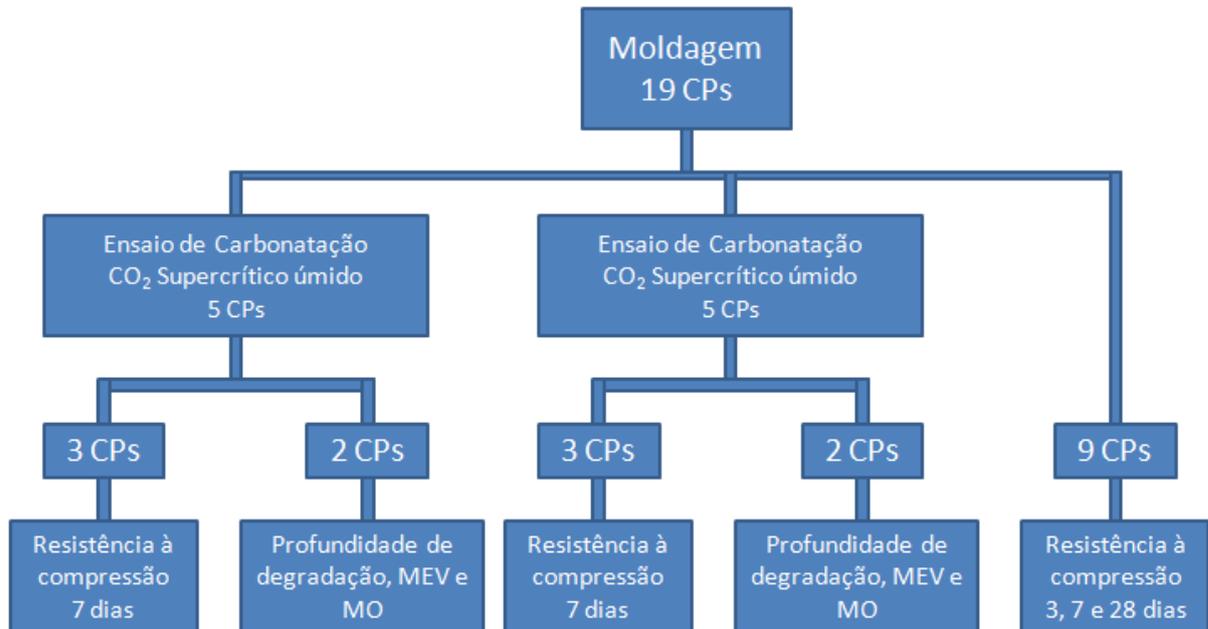


Figura 4.5: Fluxograma da quantidade de corpos de prova destinado para cada ensaio realizado.

Nesta pesquisa foram moldados no total 399 corpos de prova, dos quais 210 foram submetidos ao ensaio de carbonatação, e destes 126 foram submetidos ao ensaio de compressão simples após o ensaio de degradação e 84 à análises microestruturas por MO e MEV. Os 189 corpos de prova restantes foram empregados para resistência à compressão, sendo 63 para cada idade de 3, 7 e 28 dias.

4.6. Ensaio e Caracterização

Para avaliar a influência dos aditivos desincorporador de ar, sílica ativa e redutor de água, empregados de maneira individual ou em conjunto, no desenvolvimento da microestrutura da pasta e suas propriedades mecânicas, foram realizados os ensaios descritos nos itens subsequentes.

4.6.1. Ensaio do *Mini-slump*

O ensaio do *Mini-slump* ou do Cone de Kantro foi empregado para a determinação da quantidade necessária de aditivo redutor de água para que a mistura possuísse uma fluidez semelhante à pasta padrão (relação a/a 0,44). Também foi empregado para avaliar a fluidez do composto cimentício.

Consiste na medida do diâmetro de espalhamento de certa quantidade de pasta moldada em um molde em forma de tronco de cone de diâmetros 38,1 e 19,0 mm, com altura de 57,0 mm (Figura 4.6) que se deslocou sobre uma placa de vidro devidamente nivelada (GOMES, 2005; ROSSIGNOLO, 2003). O valor do espalhamento foi determinado pela média aritmética de 3 diâmetros medidos após a pasta atingir o repouso.

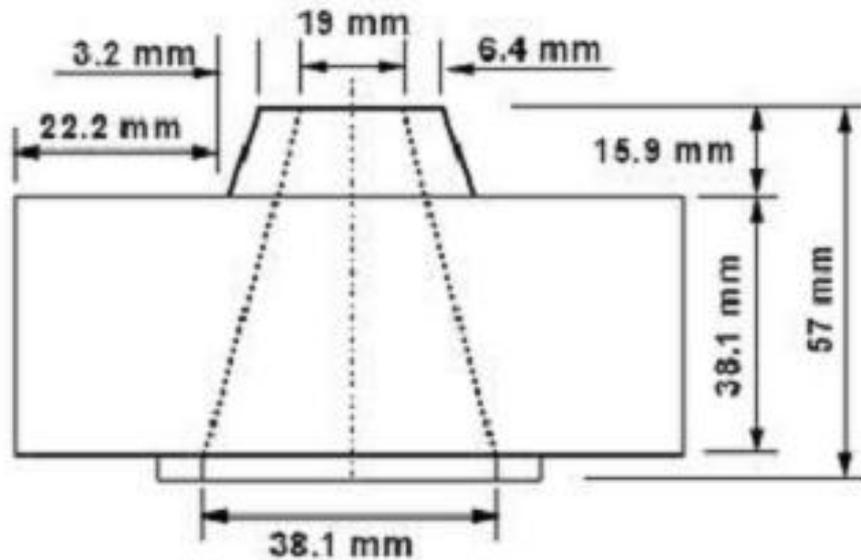


Figura 4.6: Croqui com dimensões do tronco de cone para o ensaio de *Mini-slump* (GOMES, 2005).

4.6.2. Ensaio de Degradação em presença de CO₂

Os ensaios de degradação em presença de CO₂ visaram reproduzir as condições as quais os materiais de um poço de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção de CO₂ estarão submetidos durante sua vida útil. As condições de pressão e temperatura, aliado a um meio simplificado (apenas água saturada com CO₂ e CO₂ supercrítico úmido), podem mimetizar o ambiente onde ocorrerá o ataque químico da pasta de cimento (BARLET-GOUÉDARD, 2007).

Neste trabalho, foi empregada água deionizada de forma que a velocidade de degradação será muito maior do que as que seriam obtidas em campo, visto que os sais presentes na água de formação reduzem a solubilidade do CO₂.

As condições de pressão e temperatura que foram empregadas são de 15 MPa e 70°C. Estes valores são encontrados na maioria dos poços empregados para a injeção de CO₂, que possuem cerca de 1.500 m, já que a temperatura aumenta 30°C/km, enquanto a pressão desenvolve um gradiente de 10 MPa/km (VAN DER MEER *et al.*, 2005).

Para atingir estas condições, foram empregados vasos de pressão (tipo autoclave) de liga de titânio (tival) com volume de 1L e com capacidade de trabalhar até 35 MPa e um forno resistivo até 350°C com controle de temperatura, como mostrado na Figura 4.7. A pressão desejada foi alcançada com o auxílio de um sistema de bombas que pressuriza o CO₂ no vaso, a qual foi controlada por manômetros.



Figura 4.7: Reatores para ensaio de carbonatação acelerada em meio ácido.

No interior do vaso de pressão foi alocada uma estante de metal, que separa o ambiente em duas condições: gás carbônico supercrítico úmido e água saturada com CO₂. Estes dois meios de degradação estão representados na Figura 4.8. Foram colocados 5 corpos de prova em cada meio.

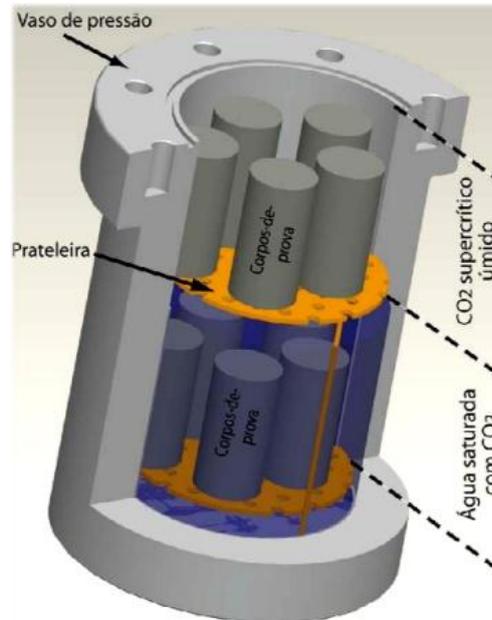


Figura 4.8: Corte longitudinal do reator ilustrando a distribuição dos corpos de provas nos dois meios (DALLA VECCHIA, 2009).

A sequência para a execução do ensaio de degradação foi a seguinte:

- colocação da estante com os corpos de prova no interior do reator;
- preenchimento do reator com água deionizada até cobrir todas as amostras;
- retirada do excesso de água, com auxílio de uma pipeta, deixando apenas as amostras do patamar inferior submersa;
- vedação do reator com a tampa e sistema de parafusos;
- pressurização em temperatura ambiente;
- aquecimento do sistema até a temperatura desejada;
- transcorrer o tempo de reação;
- depressurização lenta por cerca de 24 horas;
- abertura do reator;

- identificação e condicionamento amostras para ensaios posteriores.

Durante o período de ensaio o meio de reação permaneceu constante, ou seja, não ocorreu nenhuma re-injeção de CO₂ ou qualquer tipo de renovação de fluido do sistema (em batelada).

4.6.3. Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaios de Degradação em Presença de CO₂

Para avaliar a influência dos aditivos empregados, de maneira individual ou em conjunto, na resistência à degradação em presença de CO₂ foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização, as quais são descritas no item a seguir:

- microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- análise termogravimétrica(TGA);
- resistência à compressão.

4.6.3.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinar a espessura da camada alterada quimicamente (camadas carbonatada e bicarbonatada) empregou-se a análise de imagens obtidas por microscopia óptica e por lente ocular de aumento Macro 1,5x, da marca Tron MC auto Zoom 1:3,5-4,5 (f=28 - 70mm 55φ N° 810121), sendo as medidas determinadas pelo software EDN-2 *Microscopy Image Processing System 2002*, devidamente calibrado.

Para cada condição testada e submetida aos ensaios de degradação, um corpo de prova foi cortado longitudinalmente (Figura 4.9 (a)) e outro com três cortes transversais (Figura 4.9 (b)), resultando em quatro fatias com cerca de 12 mm de altura (Figura 4.9 (b) e 4.9 (c)).

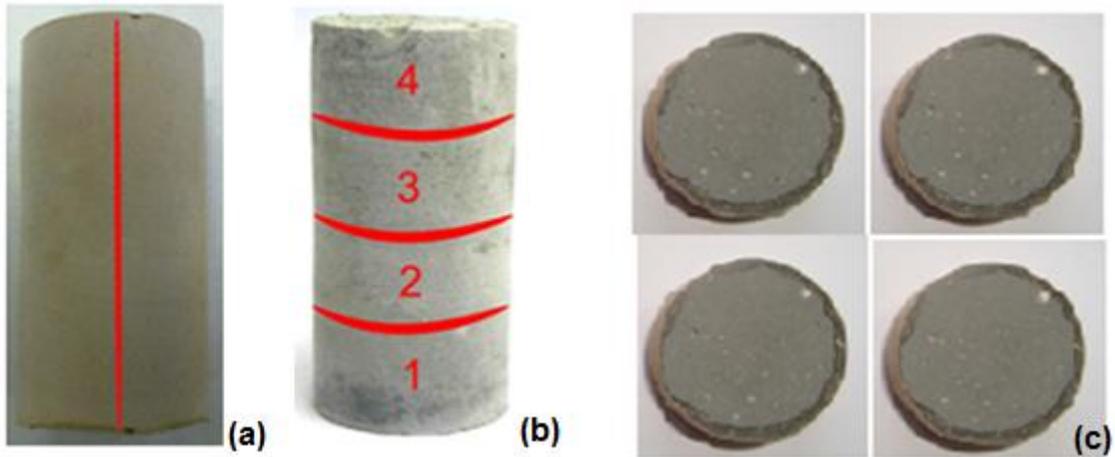


Figura 4.9: Cortes nos corpos de prova. (a) Corte Longitudinal; (b) e (c) Cortes transversais.

Para análises de microscopia a superfície foi lixada com lixas de carbetto de silício de granulometria decrescente (320, 400, 600 e 1200), na presença de água corrente, sempre girando 90° a amostra, a cada troca de lixa. Após, a superfície foi polida com o uso de pasta de diamante, de diferentes granulometrias, em politriz rotativa e água deionizada.

A região de alteração da pasta de cimento, devido ao ataque químico provocado pela presença do CO₂ supercrítico, foi denominada região de degradação. Esta superfície é composta por duas zonas distintas: a zona carbonatada e a zona bicarbonatada (Figura 4.10).

As espessuras médias da camada carbonatada e da camada bicarbonatada foram determinadas através da análise das imagens obtidas no microscópio óptico com aumento de 100 vezes. Para a obtenção de uma medida significativa, a secção foi dividida em 10 a 16 partes, conforme Figura 4.10, e foram realizadas 5 medidas ao longo desta seção.

O emprego dos aditivos e o ataque químico provocado pela ação do CO₂ promoveram diversas alterações na microestrutura da pasta de cimento. Para avaliar estas mudanças foi empregado um microscópio eletrônico de varredura (Philips modelo ESEM XL 30) e um microscópio óptico modelo marca Olympus, modelo PMG3.

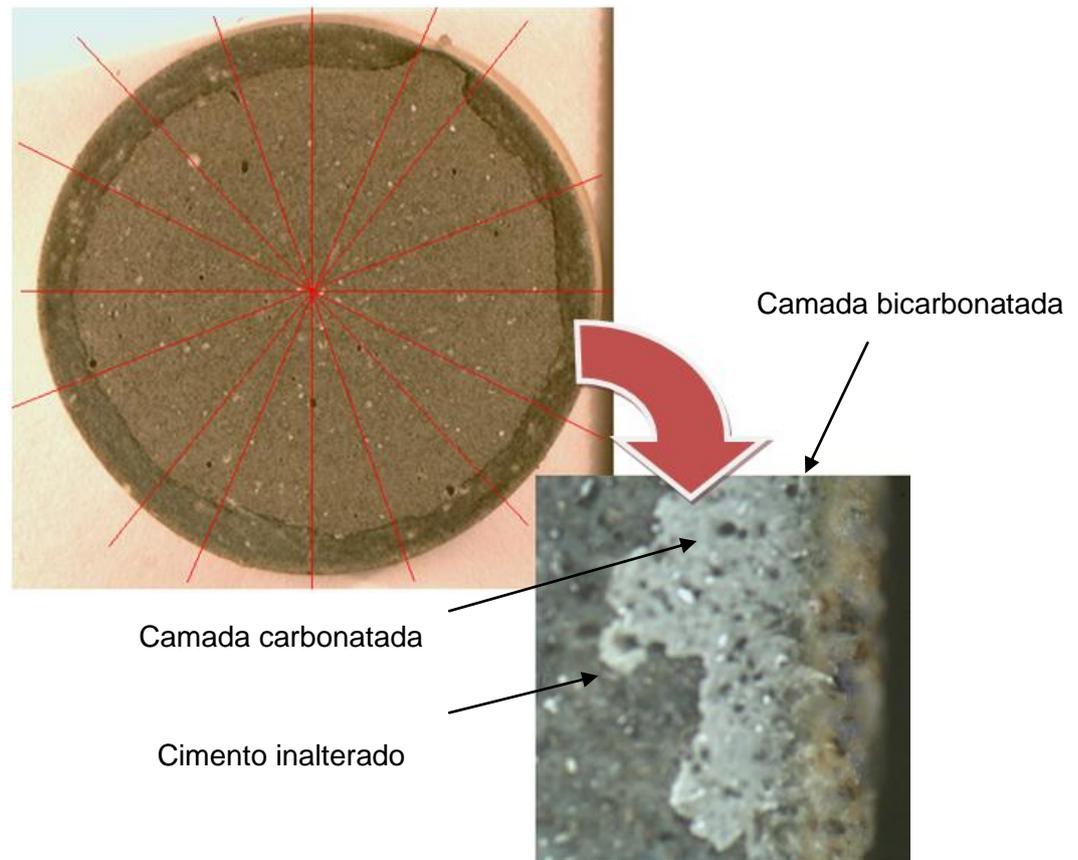


Figura 4.10: Esquema representando o procedimento empregado para a medição da camada de degradação através de microscopia óptica e análise de imagens.

A influência da incorporação dos aditivos na matriz cimentícia foi dada pela avaliação de imagens ao longo do corpo de prova, tanto nas regiões degradadas pelo ataque ácido provocado pela presença de CO_2 quanto nas regiões íntegras.

4.6.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ao longo do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma rotina controlada de variação de temperatura (DWECK *et al.*, 2002).

Os produtos hidratados, tais como silicato de cálcio hidratado, etringita, portlandita e a calcita, foram identificados pela faixa de temperatura de decomposição (Tabela 4.9). Já a quantidade de cada um destes elementos foi determinada através da leitura da variação de massa da amostra analisada. Estas mudanças ocorrem devido à perda de água ligada quimicamente aos compostos hidratados.

Tabela 4.9: Faixas de decomposição dos produtos hidratados formados em condições normais de temperatura e pressão.

Composto	Faixa de temperatura	Autor
H ₂ O livre dos capilares	acima dos 100°C	FORDHAM e SMALLEY (1985)
Etringita	121°C	DWECK <i>et al</i> (2002)
Desidratação do C-S-H	105-440°C	BHATTY e REID (1985)
Desidratação da água facilmente removível do C-S-H	180°C	FORDHAM e SMALLEY (1985),
H ₂ O interlamelar do C-S-H	350°C	FORDHAM e SMALLEY (1985),
H ₂ O adsorvida do C-S-H	400°C	FORDHAM e SMALLEY (1985),
Ca(OH) ₂	425°C a 550°C	TAYLOR (1990)
de-hidroxilação do Ca(OH) ₂	600°C ⁽¹⁾ ou 440-580°C ⁽²⁾	⁽¹⁾ FORDHAM e SMALLEY (1985), ou ⁽²⁾ BHATTY e REID (1985)
de-carbonatação do CaCO ₃ .	780°C ⁽¹⁾ ou 580-1000°C ⁽²⁾	⁽¹⁾ FORDHAM e SMALLEY (1985), ou ⁽²⁾ BHATTY e REID (1985)

Para a realização das análises de TGA foi empregado o equipamento SDT Q-600 da marca TA instruments, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química (LOR), da PUCRS. Amostras de 2 a 10 mg de pasta de cimento moídas (antes e após ensaio de degradação) foram submetidas à variação térmica da temperatura ambiente até 1.000 °C e com velocidade de varredura de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂ e usando porta amostra de platina.

4.6.3.3. Resistência à Compressão

Neste trabalho, os ensaios de resistência à compressão uniaxial foram realizados utilizando uma prensa hidráulica Emic, modelo PC 200I (Figura 4.11) do no Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia da PUCRS, segundo a NBR 5739 (1993). Foi avaliada a resistência à compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias. Também foram determinadas as resistências para os corpos de prova após serem submetidos ao ataque químico provocado pela ação do CO₂.



Figura 4.11: Prensa hidráulica para realização do ensaio de compressão (DALLA VECCHIA, 2008).

Para todos os casos foram ensaiados 3 corpos-de-prova e a resistência à compressão foi obtida através da média aritmética dos resultados.

Para garantir a planicidade da base e do topo dos corpos de prova e evitar que existam pontos de concentração de tensão durante a ação da carga, as extremidades destes foram retificadas com capeamento de enxofre. O equipamento empregado para este procedimento, assim como um corpo de prova capeado, podem ser observados na Figura 4.12.

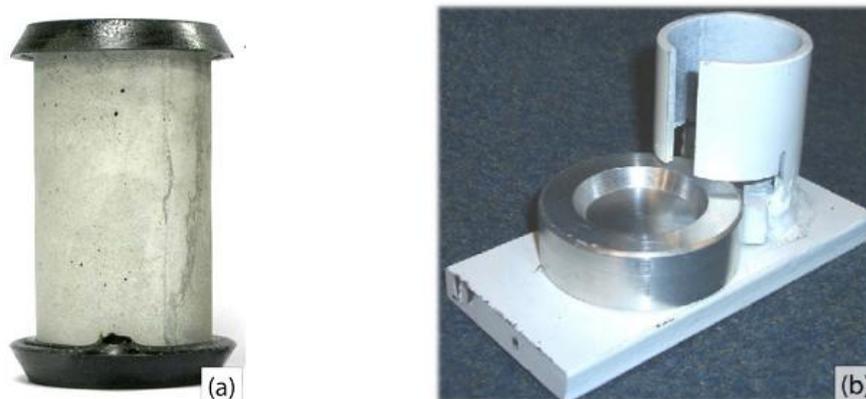


Figura 4.12: (a) Corpo de prova com capeamento de enxofre; (b) dispositivo para capeamento (DALLA VECCHIA, 2008).

4.6.4. Análise Estatística

Para a análise de resultados referentes à profundidade da camada de degradação e os resultados dos ensaios de resistência à compressão foram realizadas diversas análises de variância (ANOVA – *analysis of variance*), visando verificar a existência de diferença significativa entre as médias dos grupos (fatores, características da população) e se as variáveis exercem, ou não, influência na característica dependente (OLIVEIRA, 2011; JOHN, 1995; PRUDÊNCIO, 2000; DAL MOLIN *et al.*, 2005 e MONTGOMERY, 2001).

Este teste estatístico estima que a variância seja homogênea entre as diversas variáveis, presentes nos resultados avaliados, e que os seus resíduos estejam em uma distribuição normal. Já o teste F determina a razão entre distribuições qui-quadrado independentes (DAL MOLIN *et al.*, 2005).

Realizaram-se os cálculos para a determinação da tabela da ANOVA através do *software* Statistica v 8.0.

Interpreta-se se a variável analisada gera ou não influência ou se existe diferença significativa através do valor 'p'. Este número indica se a relação entre as variáveis é estatisticamente significativamente com certo nível de confiança. Nesta pesquisa, a confiança escolhida foi de 95%. Desta maneira, para que exista significância, o valor de p' tem que ser menor do que 0,05.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados parciais do programa experimental descrito no capítulo anterior.

É importante mencionar que nem todas as pastas empregadas nesta pesquisa são adequadas para o emprego em etapas de cimentação de poços, principalmente em relação a sua fluidez. Desta maneira, elas foram analisadas para se determinar a influência da modificação imposta, seja pela redução da quantidade de água de mistura, pela incorporação de algum tipo de aditivo e a variação do seu teor, na propriedade que estava sendo analisada.

5.1. Fluidez

A fluidez avaliada através do ensaio de *Mini-Slump* (Cone de Kantro) apresentaram os espalhamentos mostrados na Tabela 5.1 e na Figura 5.1.

A pasta com relação água/aglomerante 0,44, denominada de pasta referência, apresentou um espalhamento de 12,67 mm. Observou-se que misturas com maior quantidade de água apresentaram fluidez cerca de 300% maior do que as misturas mais secas. Isto se deve à redução da quantidade de água de amassamento, o que aumentou a proximidade dos grãos de cimento, e estes, devido ao atrito entre eles, exerceram maiores restrições ao movimento (SUGMATA, EDAMATSU e OUCHI; 2003).

A fluidez das pastas de cimento é influenciada pelo atrito entre as partículas dos materiais que as constituem, pela viscosidade e pela tensão de escoamento. Desta maneira o tamanho e a forma das partículas empregadas, uma distribuição

granulométrica descontínua e maior quantidade de água são favoráveis para uma maior fluidez (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Tabela 5.1: Resultados Ensaio *mini-slump* para todas as pastas estudadas.

Mistura	Espalhamento (cm)	Desvio Padrão (cm)	Coefficiente de Variação (%)
a/a 0,44	12,67	0,01	0,08
a/a 0,40	12,13	0,15	1,24
a/a 0,35	4,12	0,00	0,00
a/a 0,30	3,81	0,00	0,00
a/a 0,25	3,81	0,00	0,00
a/a 0,44;D. AR 0,50%	12,37	0,48	3,88
a/a 0,44;D. AR 1,00%	12,13	0,09	0,74
a/a 0,44; SIL 10%	8,53	0,05	0,59
a/a 0,44; SIL 15%	5,85	0,04	0,68
a/a 0,44; SIL 20%	4,75	0,03	0,63
a/a 0,25; R.H ₂ O 0,07%	7,43	0,57	7,67
a/a 0,25; R.H ₂ O 0,14%	15,37	0,33	2,15
a/a 0,25; R.H ₂ O 0,21%	15,67	0,28	1,79
a/a 0,30; R.H ₂ O 0,07%	10,11	0,11	1,09
a/a 0,30; R.H ₂ O 0,14%	16,41	0,02	0,12
a/a 0,30; R.H ₂ O 0,21%	18,70	0,12	0,64
a/a 0,35; R.H ₂ O 0,07%	12,79	0,48	3,75
a/a 0,35; R.H ₂ O 0,14%	18,60	0,36	1,94
a/a 0,35; R.H ₂ O 0,21%	19,73	0,30	1,52
a/a 0,25;D.AR 1,00%; SIL 20%; R.H ₂ O 0,21%	13,40	0,36	2,69
a/a 0,30;D.AR 1,00%; SIL 20%; R.H ₂ O 0,14%	12,93	0,10	0,77
a/a 0,25; R.AR 1,00%; SIL 10%; R.H ₂ O 0,16%	12,62	0,43	3,41
a/a 0,25; R.AR 1,00%; SIL 15%; R.H ₂ O 0,17%	13,00	0,05	0,38

Segundo SUGMATA, EDAMATSU e OUCHI (2003) e ALENCAR *et al* (2008), o diâmetro de espalhamento é um indicativo da distância entre os grãos de cimento. Conseqüentemente, quanto maior a tensão de escoamento, menor é a fluidez de uma mistura. Desta maneira, pode-se correlacionar a tensão de escoamento com o espalhamento da pasta e a viscosidade, com a resistência à segregação ou exsudação (HO, 2001; SUGAMATA, 2003).

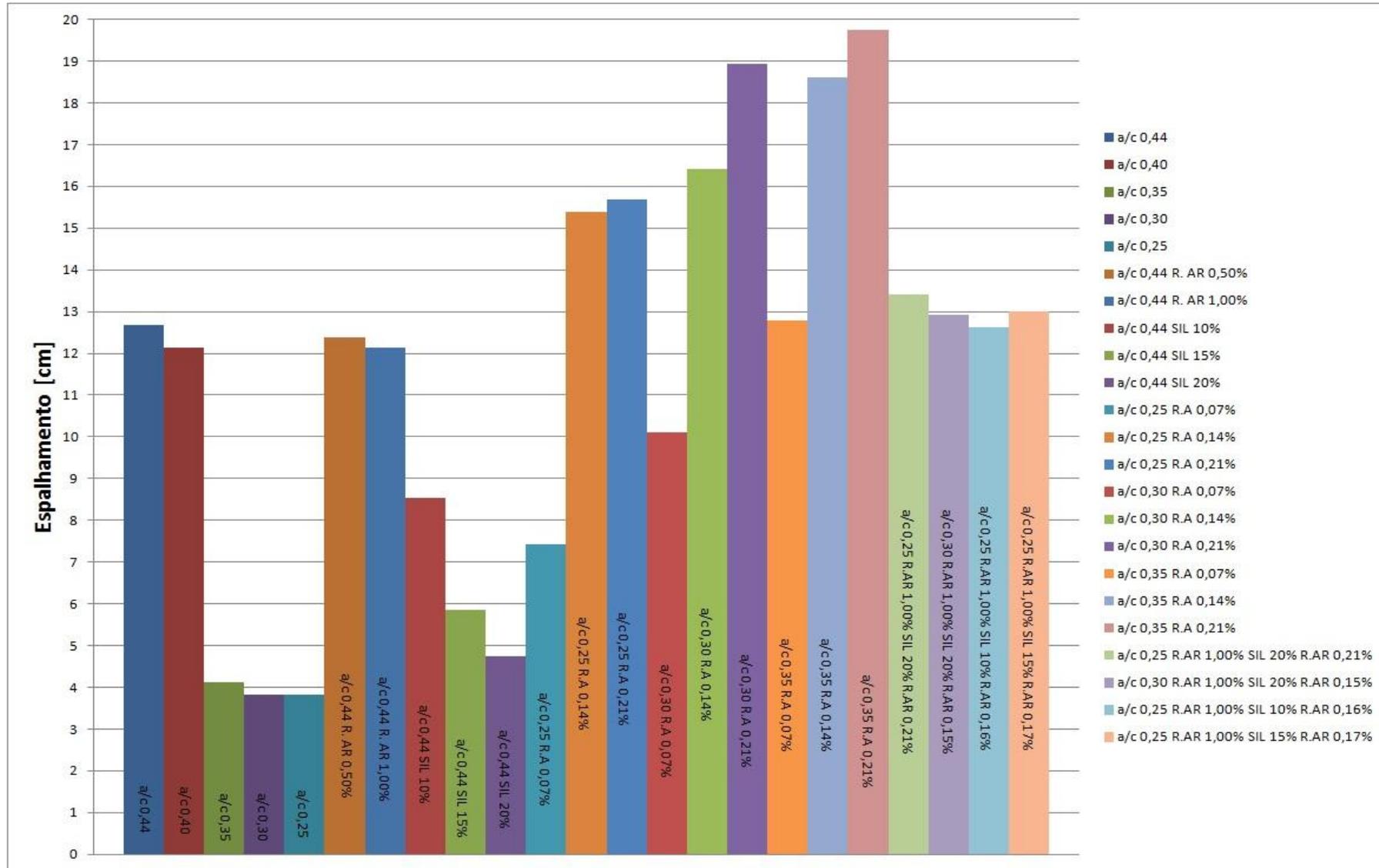


Figura 5.1: Resultados ensaio do *mini-slump* para todas as pastas estudadas.

Pode-se afirmar, com 95% de confiança, que a quantidade de água tem influência significativa na fluidez medida pelo ensaio de *mini-slump*. Os resultados da análise de variância (ANOVA) estão representados na Tabela 5.2 e na Figura 5.2.

Tabela 5.2: Tabela ANOVA para a influência da relação a/a na fluidez da mistura

Fonte de Variação	DL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	801,2491	801,2491	170963,5	0,00	
Relação a/a	4	260,0107	65,0027	12869,7	0,00	Sim
Erro	10	0,0469	0,0047			

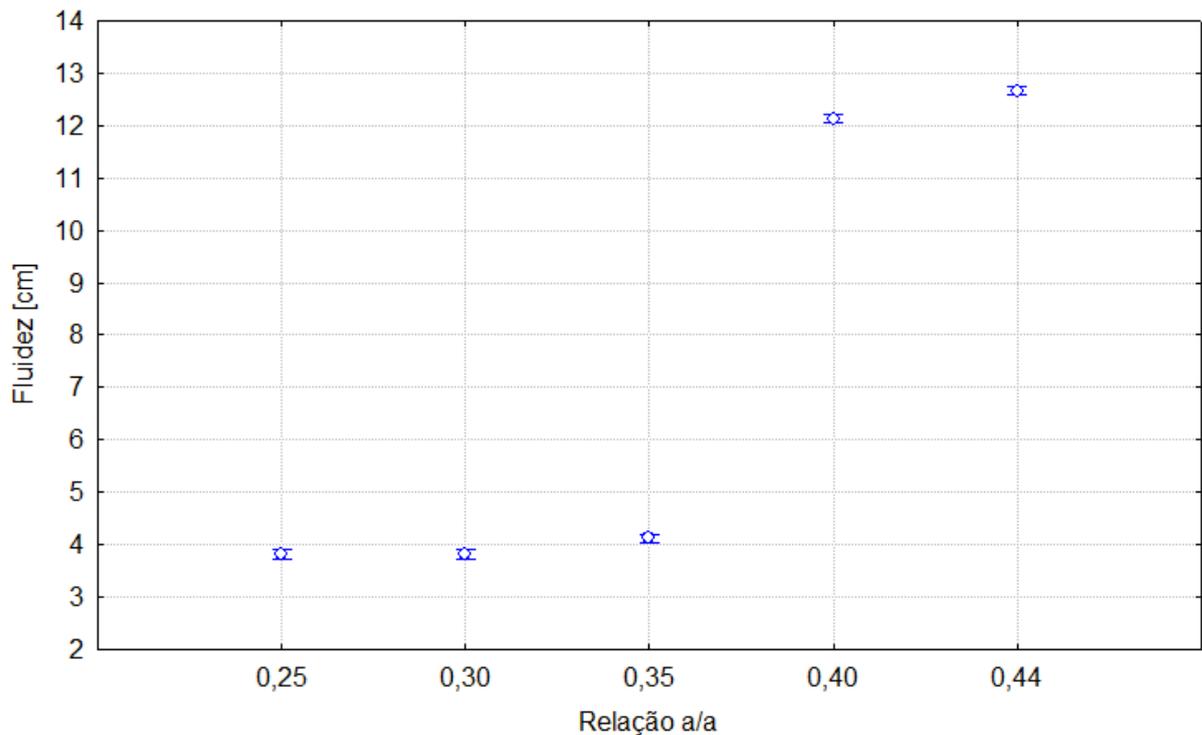


Figura 5.2: Influência da relação a/a na fluidez das pastas

Levando em consideração as forças de ligações químicas entre os componentes do cimento ao longo da hidratação da pasta, o C_3S e o C_2S apresentam cargas negativas, enquanto o C_3A e o C_4AF positivas. Essa diferença de cargas gera forças eletrostáticas, que aliadas com as forças de *van der Waals* fazem com que os grãos de cimento se aglomerem logo que entram em contato com a água (YOSHIOKA *et al.*, 2002; BETIOLLI, 2007). Em misturas com menor

quantidade de água de amassamento, mais próximos são os grãos e conseqüentemente mais fortes são essas forças eletrostáticas. Observou-se que quanto menos água de mistura disponível, maior foram esses aglomerados. Estes flocos aprisionam uma maior quantidade de água, o que dificultou a lubrificação das partículas sólidas do composto (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; SCHULTZ, 1991). Desta forma, são necessárias maiores taxas de cisalhamento para o rompimento dessas ligações e conseqüentemente dos grãos aglomerados. Como a força aplicada no ensaio foi sempre a mesma (peso próprio da mistura), para pastas mais coesas ocorreu um espalhamento menor.

Já o emprego de 0,5% de aditivo desincorporador de ar provocou uma redução na fluidez de cerca de 2,34% e aproximadamente 4,23% quando se utilizou 1,0% quando comparados com o desempenho da pasta referência (a/a 0,44). Contrastando estes dois teores de aditivo (0,5% e 1,0%) não se pode afirmar que a quantidade de aditivo na mistura influenciou de maneira significativa a fluidez, com 95% de confiança (Tabela 5.3 e Figura 5.3).

Tabela 5.3: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação de aditivo desincorporador de ar na mistura.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	1382,105	1382,105	17564,16	0,000000	
Aditivo desincorporador de ar	2	0,434	0,217	2,76	0,141632	Não
Erro	6	0,472	0,079			

As bolhas formadas pela incorporação de ar durante a homogeneização da mistura incrementam a fluidez, pois funcionam como rolamentos, reduzindo o atrito entre as partículas sólidas (MEHTA e MONTEIRO, 1994, e NEVILLE, 1997). Entretanto a eliminação dessas esferas ocas, devido o emprego do aditivo antiespumante, reduz a fluidez.

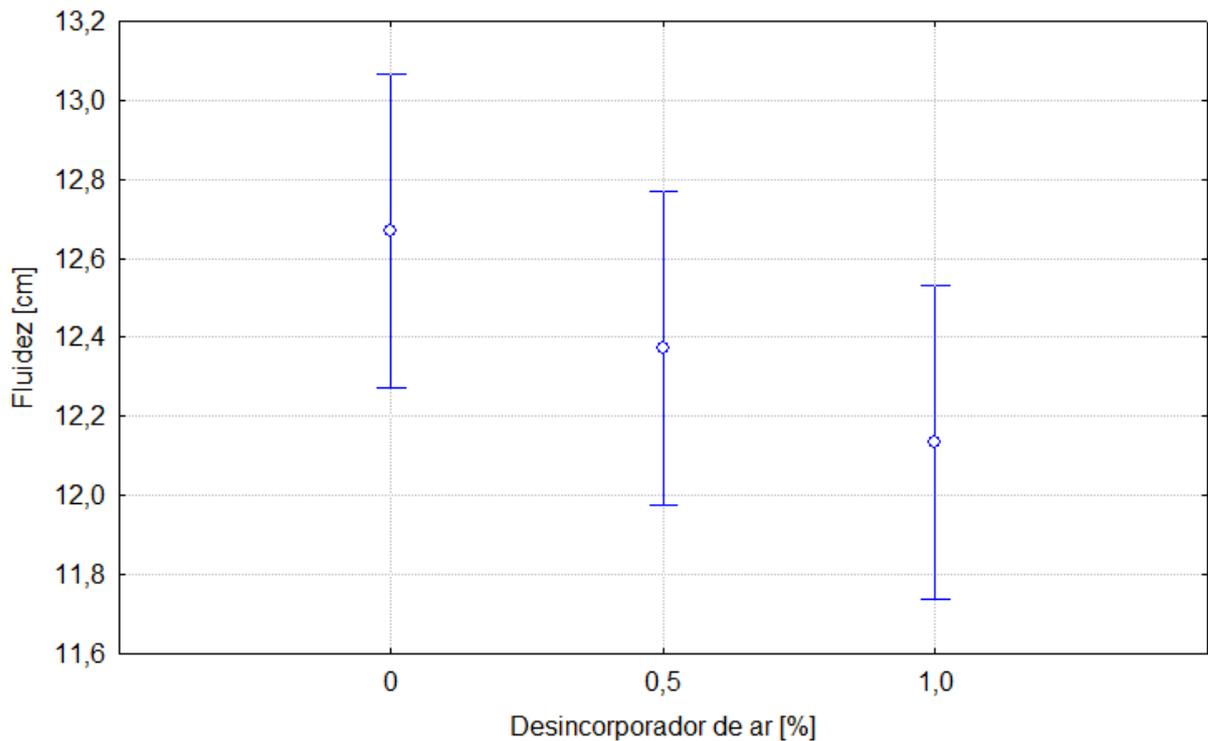


Figura 5.3: Influência do teor de aditivo desincorporador de ar na fluidez das pastas estudadas.

As pastas com teores de sílica de 10% apresentaram uma redução de 32,70% no diâmetro médio de espalhamento. Já a incorporação de 15% e 20% do aditivo na mistura provocou uma redução na fluidez de 53,83% e 62,54%, respectivamente. Pode-se afirmar com 95% de confiança, conforme mostrado na Tabela 5.4 e na Figura 5.4, que a quantidade de sílica ativa influenciou de maneira significativa a fluidez das misturas.

Tabela 5.4: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação de sílica ativa na mistura

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	758,1120	758,1120	508231,5	0,000000	
Sílica	3	111,8468	37,2823	24993,7	0,000000	Sim
Erro	8	0,0119	0,0015			

A redução na fluidez é observada devido ao aumento da quantidade de partículas finas (sílica) na mistura, que auxiliam no aprisionamento da água de amassamento pela formação de flóculos. Também, sabe-se que grãos com maior

superfície específica demanda uma maior quantidade de água para atingir uma determinada trabalhabilidade, comparando com outras partículas de maior diâmetro MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997). Desta maneira, quanto mais elevado for o teor de adição de sílica ativa, maior será a redução da fluidez.

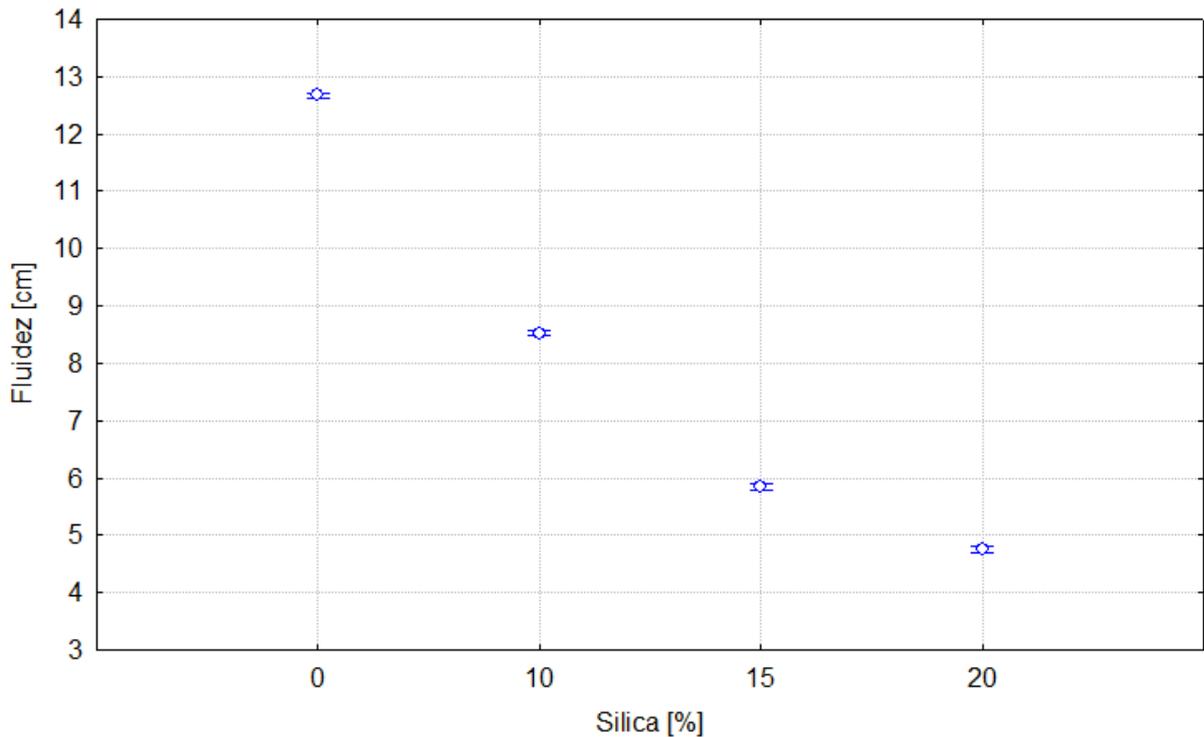


Figura 5.4: Influência do teor de sílica ativa na fluidez das pastas estudadas.

O emprego dos aditivos redutores de água levou à dispersão das partículas, dificultando a formação de flóculos dos grãos de cimento ao se adicionar água na mistura. Desta maneira, a água de amassamento tornou-se disponível para promover a dispersão entre as partículas, resultando em uma fluidez maior.

Uma grande quantidade de água em conjunto com teores elevados de aditivo (a/a 0,35 e aditivo redutor de água 0,14% e 0,21%) gerou misturas com baixa coesão e viscosidade reduzida, levando à ocorrência da exsudação e da segregação. Estes fatores determinam irregularidades na composição da microestrutura da pasta, assim como falta de uniformidade nas suas propriedades mecânicas.

A incorporação de 0,07% do aditivo redutor de água nas pastas de cimento com relação a/a 0,35 resultou em um diâmetro médio 0,92% maior do que a pasta

de referência. O emprego dos teores de 0,14% e 0,21% levou a um incremento na fluidez de 46,80% e 55,75%, respectivamente. Em todos os teores testados, resultou em misturas pouco coesas e com a presença de exsudação.

Já em pastas com relação a/a 0,30, a incorporação de 0,07% de redutor de água levou a um espalhamento 20,20% menor do que a pasta padrão. O teor de 0,14% desenvolveu diâmetro médio 29,54% maior, enquanto 0,21% elevou o diâmetro da referência em 49,38%. Nestas misturas a quantidade de água disponível foi reduzida, apresentando, assim, menor exsudação e pastas com maior viscosidade.

Pastas com relação a/a 0,25 apresentaram espalhamentos 21,33% e 23,68% maiores quando se empregaram teores de 0,14% e 0,21%. Já com 0,07% do aditivo, o diâmetro de espalhamento foi 41,38% menor do que o observado na pasta referência. Nestas misturas, não foi observada a ocorrência de exsudação.

Pode-se afirmar, segundo a análise de variância (Tabela 5.5 e Figuras 5.5 e 5.6), que independentemente da relação água/aglomerante testada, a quantidade de aditivo redutor de água teve influência significativa no desempenho do ensaio do *mini-slump*. Já as interações entre as variáveis não mostram diferenças significativas quando comparadas entre si, conforme pode ser observado na Figura 5.6.

Tabela 5.5: Tabela ANOVA para a influência na fluidez da incorporação aditivo redutor de água na mistura.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	5386,092	5386,092	13419,38	0,000000	
Relação a/a	2	63,111	31,555	78,62	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	1161,805	387,268	964,87	0,000000	Sim
Relação a/a* Aditivo Redutor de Água	6	24,218	4,036	10,06	0,000014	Sim
Erro	24	9,633	0,401			

Vale lembrar que as pastas com relação água/aglomerante variando de 0,35 a 0,25, sem a presença de aditivos redutores de água, não apresentam uma fluidez

semelhante à observada na mistura referência (a/a 0,44) e caso fossem empregadas em cimentações de poços de petróleo, certamente não resultariam em bainhas densas, sem falhas e conseqüentemente o espaço anular não seria preenchido de maneira adequada.

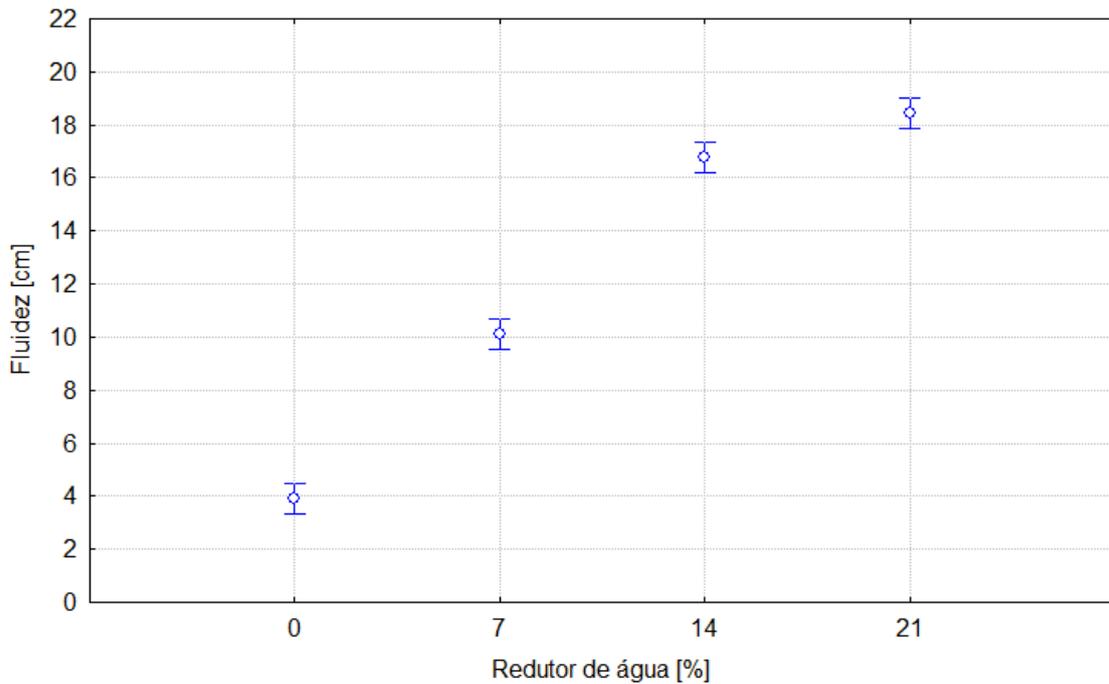


Figura 5.5: Influência do teor de aditivo redutor de água na fluidez das pastas estudadas.

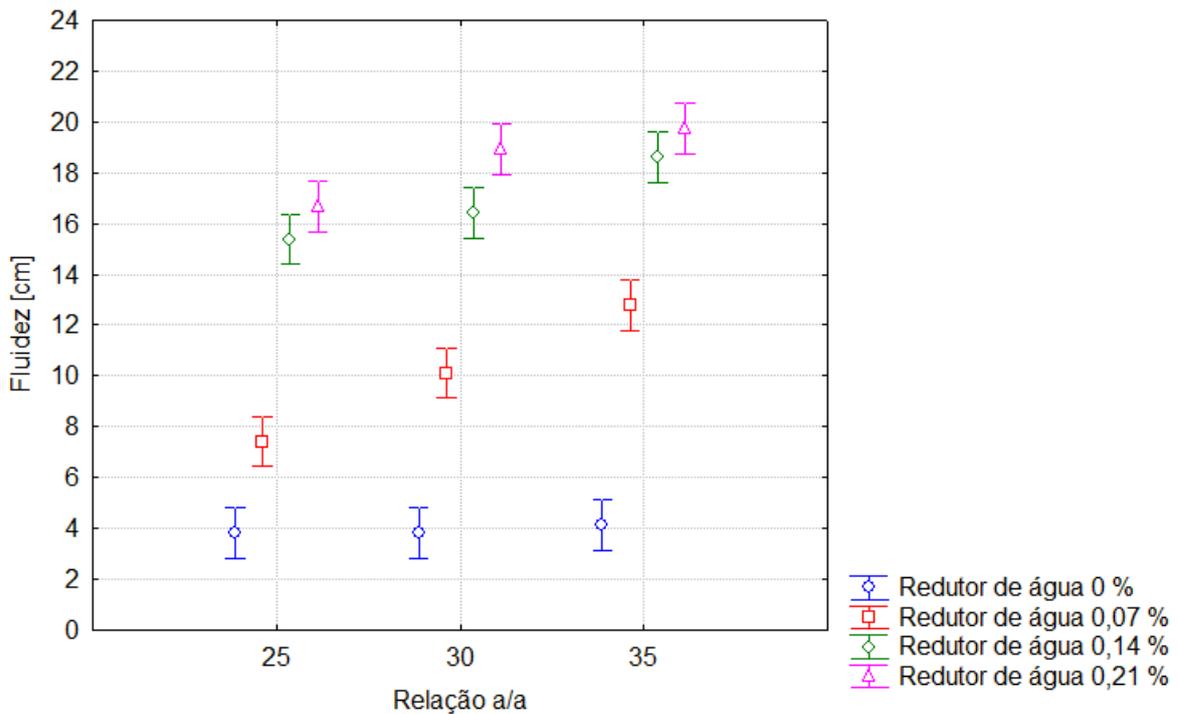


Figura 5.6: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da relação a/a na fluidez das pastas estudadas.

5.2. Resistência à degradação ao ataque ácido em presença de CO₂

5.2.1. Relação água/aglomerante

Na Figura 5.7 são apresentadas as seções transversais dos corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, durante sete dias, onde a zona alterada quimicamente apresenta-se mais escura em relação à pasta de cimento não atacado. A Tabela 5.6 apresenta as profundidades da região de degradação, as quais foram determinadas com o auxílio do microscópio óptico.

Para os corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, em meio CO₂ supercrítico úmido, a redução da quantidade de água das pastas de relação água/aglomerante 0,44 para 0,40 apresentou uma redução na profundidade de degradação de cerca de 61,41%. Já as misturas com relação 0,35; 0,30 e 0,25 mostraram uma redução que variam de 81,81% a 89,84%.

Os corpos de prova expostos ao meio de água saturada com CO₂ supercrítico apresentam a mesma tendência de comportamento quando se promoveu a redução da quantidade de água na mistura. Para relações água/aglomerante 0,40, ocorreu uma redução de 23,52% na profundidade da zona alterada quimicamente. Misturas com relações a/a variando de 0,35 a 0,25 apresentaram profundidade de degradação de 79,04% a 87,56% menores do que a pasta padrão (a/a 0,44) no mesmo meio. Pode-se também observar em geral que a camada alterada quimicamente foi maior para o caso de exposição da pasta de cimento ao CO₂ supercrítico úmido que em água saturada com CO₂.

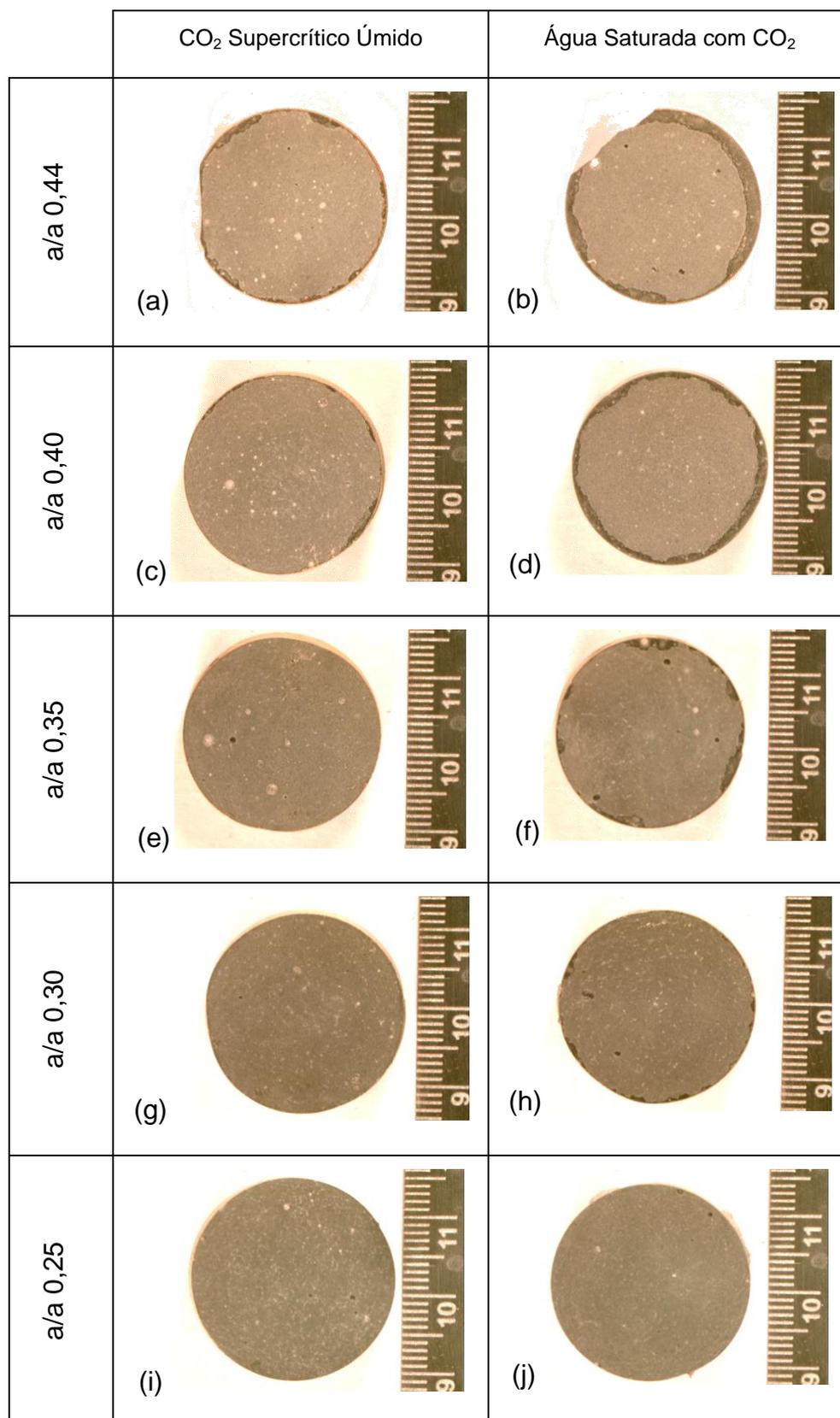


Figura 5.7: Seção transversal dos corpos de prova com diferentes relações água/aglomerante ilustrando a camada alterada quimicamente do cimento (região mais escura) devido a exposição ao CO₂ por 7 dias.

Tabela 5.6: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com diversas relações a/a.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,40	296	187	63,18	1150	325	28,26
a/a 0,35	139	27	19,42	315	195	61,90
a/a 0,30	131	29	22,14	315	169	53,65
a/a 0,25	78	28	35,90	187	39	20,86

Segundo os testes da ANOVA, mostrados na Tabela 5.7 e o gráfico da Figura 5.8, pode-se afirmar que as profundidades de degradação apresentaram diferenças significativas provocadas pela variação do teor de água/aglomerante utilizados.

Tabela 5.7: Tabela ANOVA para a influência da relação a/a na resistência ao ataque ácido do CO₂.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	156918842	156918842	2248,446	0,000000	
Relação a/a	4	74365487	18591372	266,391	0,000000	Sim
Meio	1	29840021	29840021	427,569	0,000000	Sim
Relação a/a*Meio	4	12714060	3178515	45,544	0,000000	Sim
Erro	635	44316598	69790			

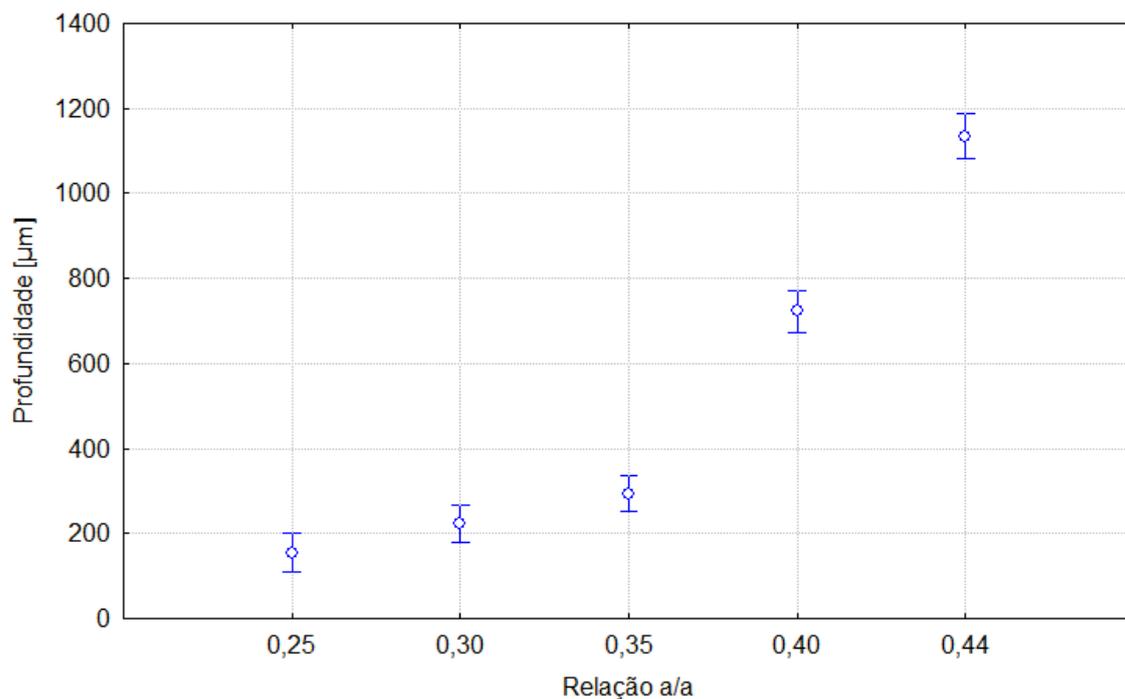


Figura 5.8: Influência da relação a/a na profundidade de degradação das pastas estudadas.

Segundo as Figuras 5.9 e 5.10, tanto o meio de exposição, como a interação entre meio e relação água/aglomerante geram efeitos significativos no incremento da resistência à degradação da pasta de cimento em meio ácido.

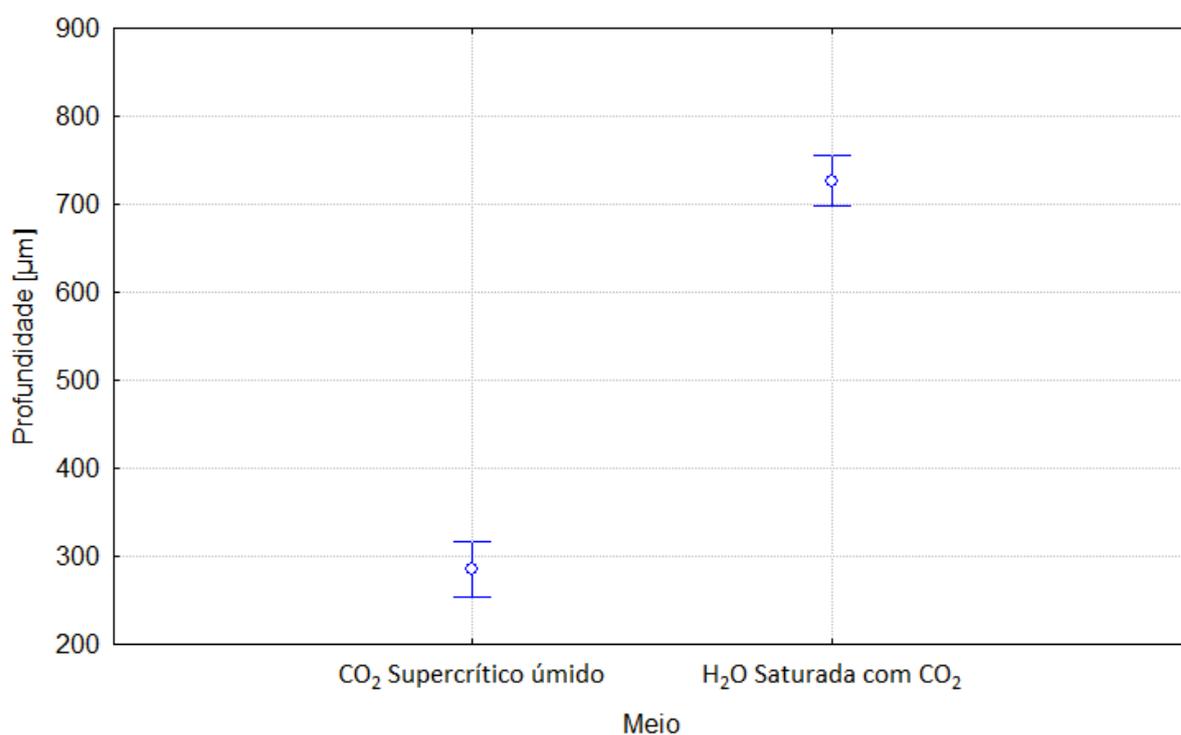


Figura 5.9: Influência do meio na profundidade de degradação em pastas estudadas.

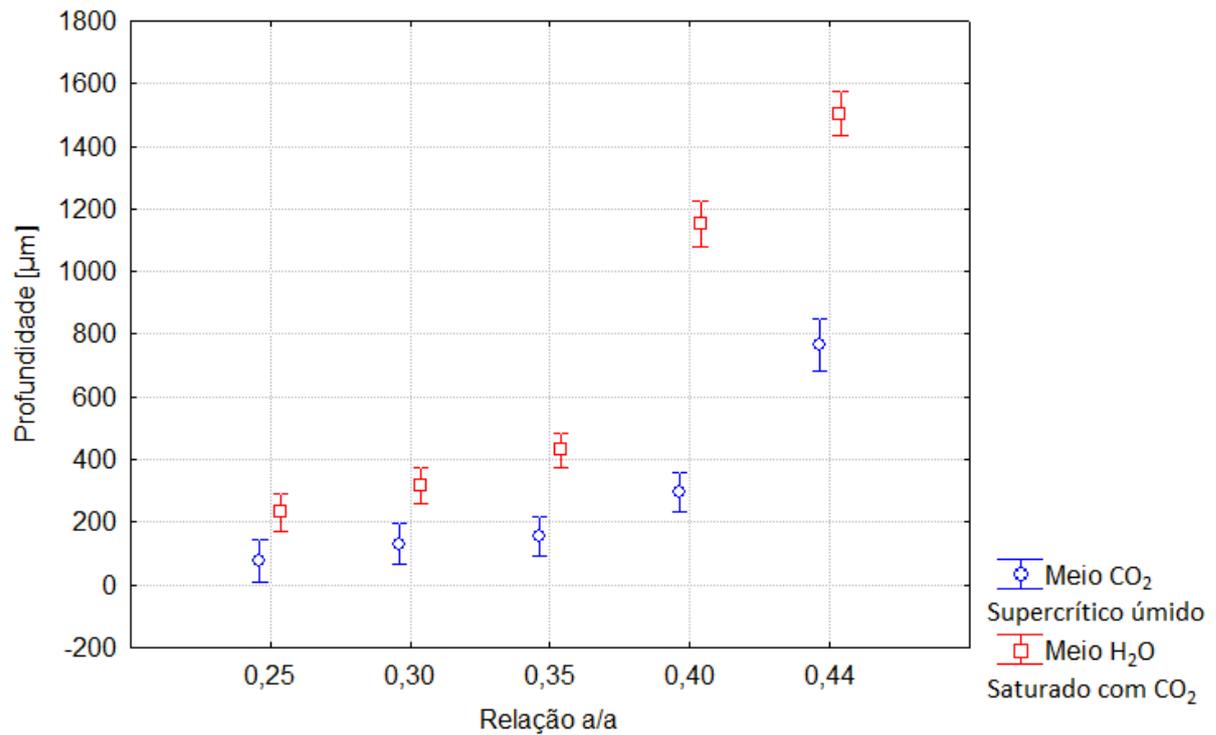


Figura 5.10: Influência da interação entre a variação da relação água cimento e o meio na profundidade de degradação das pastas estudadas.

Nota-se que a redução da quantidade de água disponível na mistura aumenta de maneira significativa a resistência à degradação por ataque ácido do CO₂. Segundo PAULON (2005), a formação da rede capilar nas pastas de cimento é influenciada pela relação água/aglomerante. Desta maneira, a uma menor quantidade de água na pasta originou um sistema de poros e capilares mais refinado (Figura 5.11).

Um sistema poroso com diâmetros pequenos e sem intercomunicação contribui para o aumento da resistência ataque ácido de uma pasta de cimento Portland, pois a água de poro ou a advinda do meio externo ficam armazenadas nestes vazios. Segundo HELENE (1993), o gás carbônico apresenta velocidade de difusão cerca de 10⁴ vezes maior em meios aquosos do que no ar e maior ainda quando se compara a alcançada através da matriz cimentícia. Como a microestrutura do composto se torna mais densa e menos permeável, a velocidade de degradação tende a ser menor.

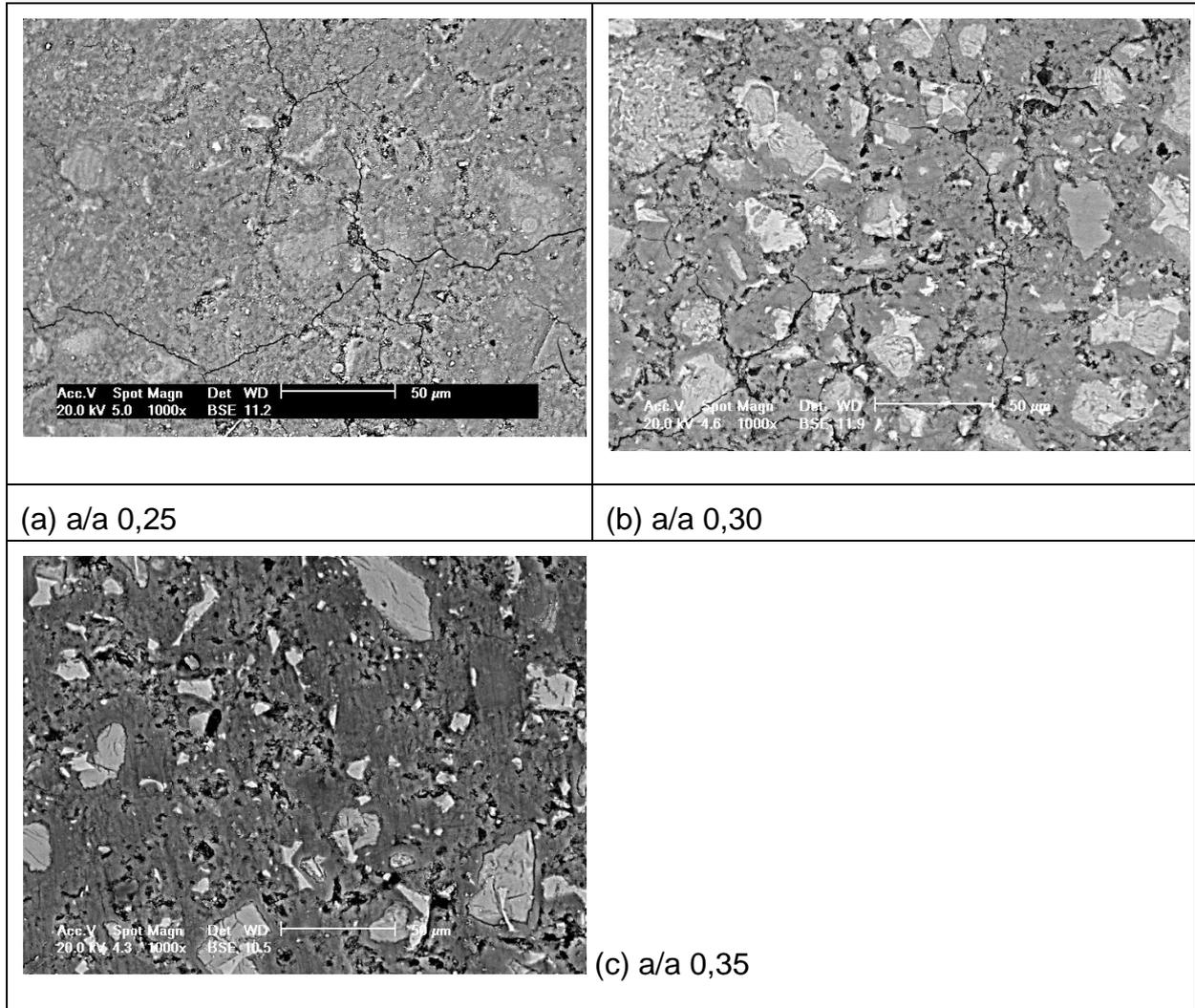


Figura 5.11: Imagem de MEV mostrando a influência da relação a/c na porosidade de pastas de cimento

Observa-se também que a zona de degradação, a qual consiste das zonas carbonatada e bicarbonatada, apresentou grande dispersão na sua profundidade ao longo do perímetro da amostra para todos os casos estudados. Isto ocorreu, devido à irregularidade na localização das redes capilares e dos vazios na matriz cimentícia, além dos seus diferentes diâmetros.

Como pode ser observado na Figura 5.12, em nenhuma das pastas com diferentes relações água/aglomerante sem a incorporação de aditivos foi observada a camada de dissolução, que é a zona onde o hidróxido de cálcio e as fases silicato de cálcio foram dissolvidas e reagiram com o CO_2 , formando carbonatos de cálcio.

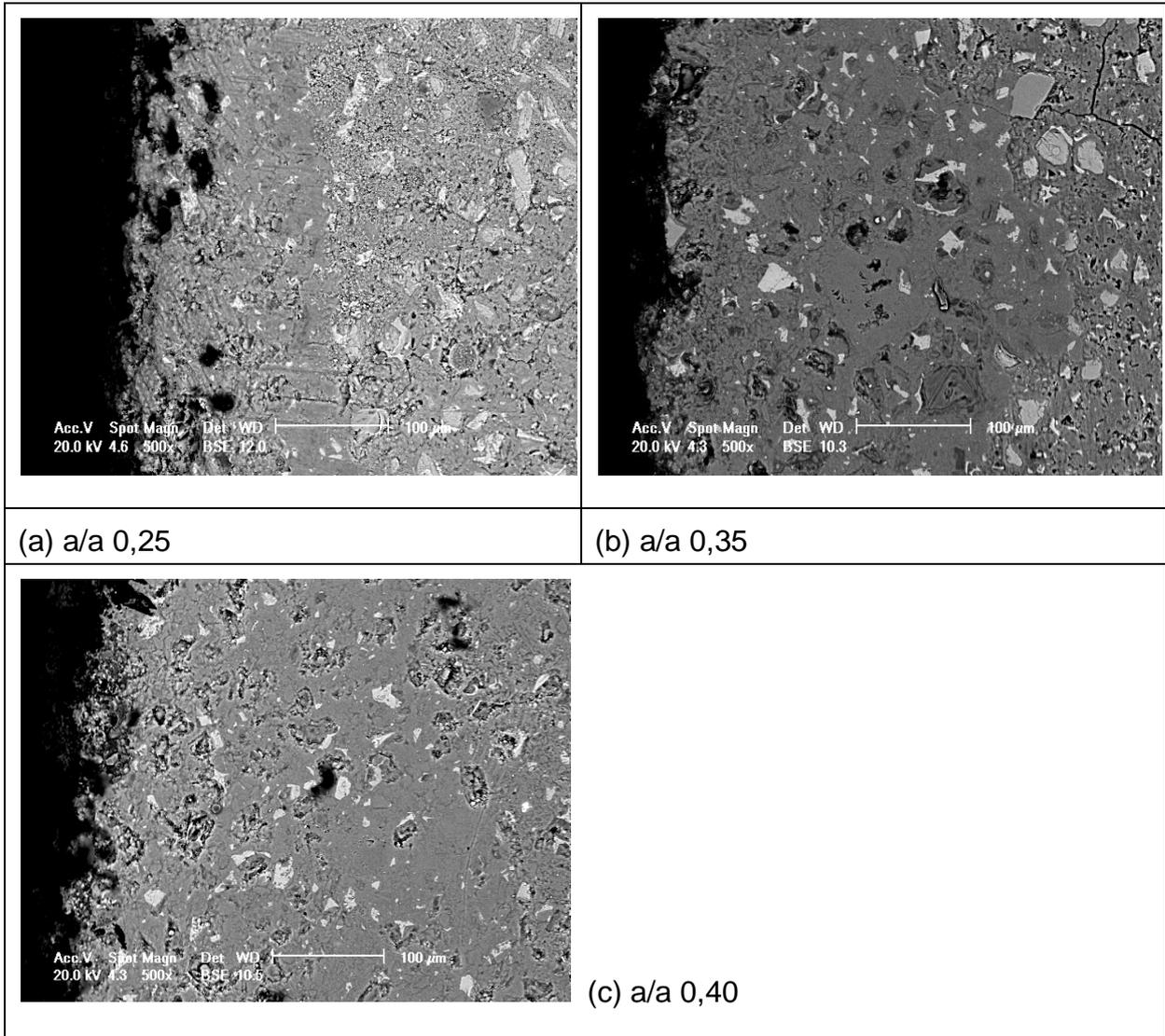


Figura 5.12: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com relações a/a 0,40, 0,35 e 0,25.

Após o ensaio de carbonatação em meio ácido, observou-se a formação de cristais na superfície do corpo de prova, conforme pode ser observado nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15. Nota-se que a morfologia destes precipitados é influenciada pela resistência das pastas ao ataque em meio ácido e o meio de exposição.

Na mistura com relação a/a 0,25, no meio CO₂ Supercrítico úmido, estes cristais (Aragonita) apresentam formas lamelares próximas a losangos (Figura 5.13 (a)). Já no meio H₂O saturada com CO₂, onde a pasta sofre uma degradação maior pelo ataque ácido, devido a quantidade maior de cristais precipitados, estes formam uma massa amorfa (Figura 5.13 (b)).

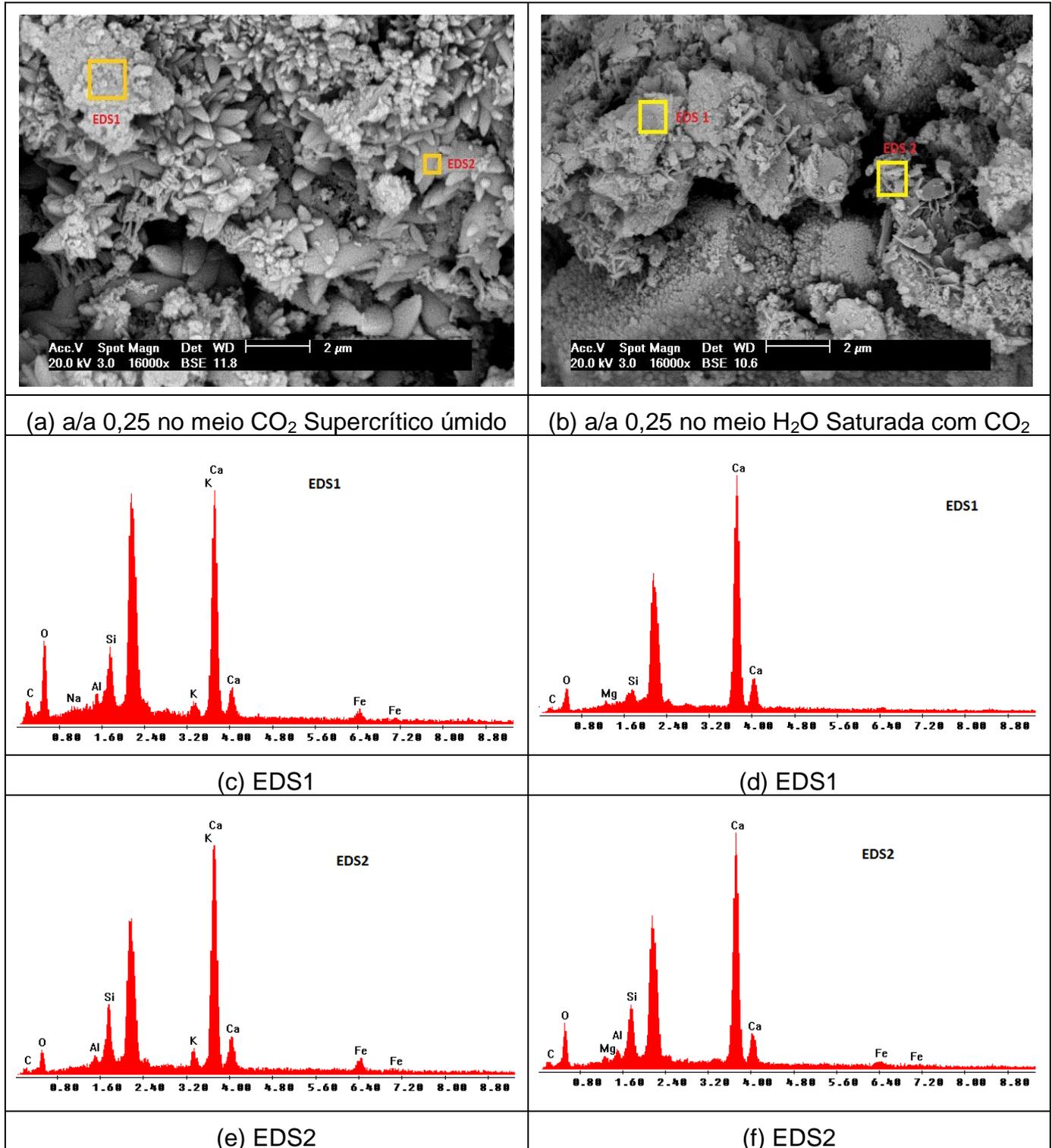


Figura 5.13: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,25.

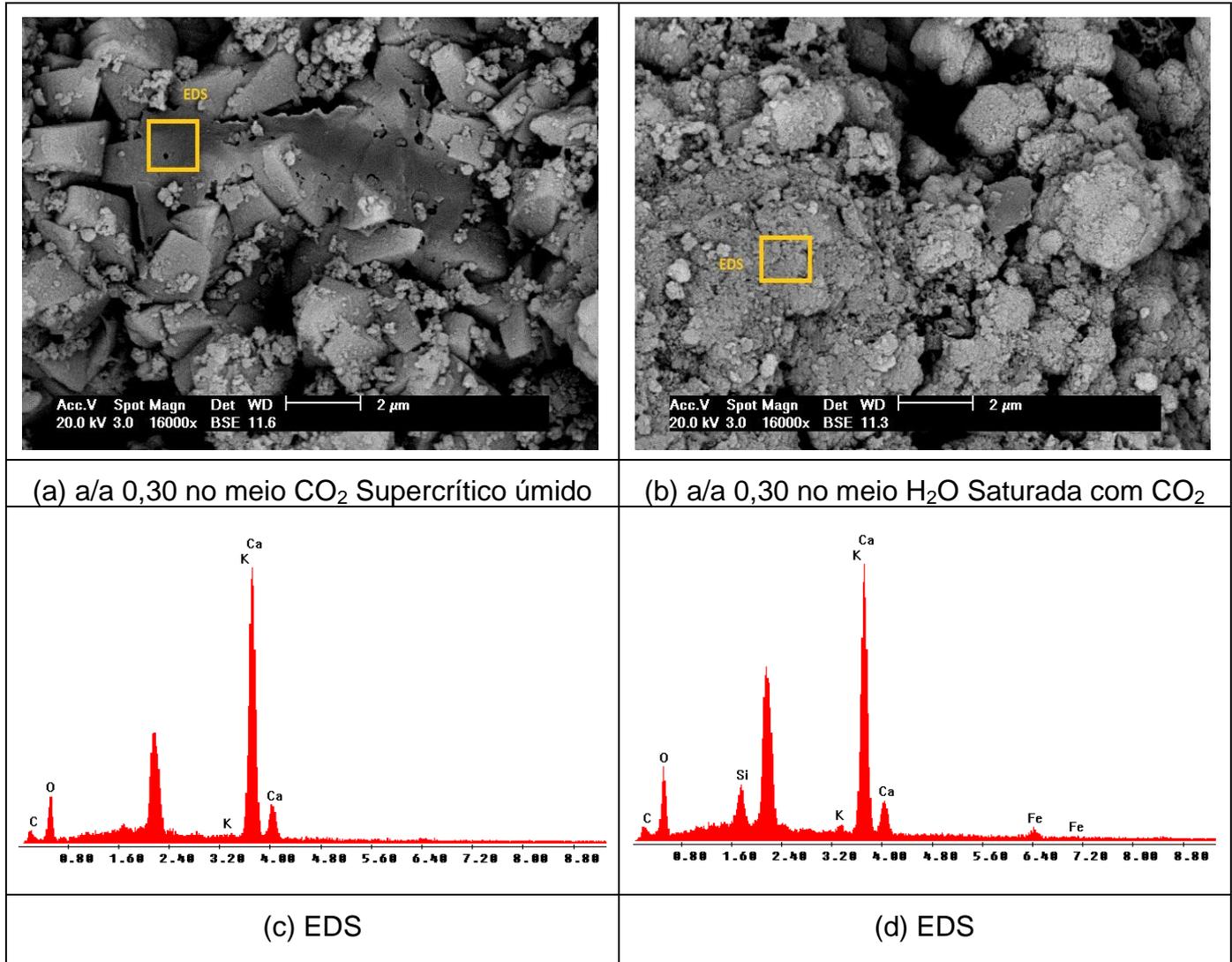


Figura 5.14: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,30.

Com o aumento da quantidade de água no traço na mistura ocorre uma redução na resistência à degradação química do composto cimentício. Na Figura 5.14 (a), observa-se que os precipitados passaram a ter arranjos cúbicos, típicos da calcita, (a/a 0,30), no meio CO₂ Supercrítico úmido. Já em meio água saturada com gás carbônico, esses cristais são depósitos de cristais menores depositados, formando uma massa amorfa (Figura 5.14 (b)).

Em misturas mais fluídas ocorre uma maior precipitação de cristais de carbonato de cálcio na superfície do corpo de prova, além de uma maior dissolução de silicatos. Observam-se na Figura 5.15 (a), cristais maiores e uma nova camada de partículas menores, no meio CO₂ Supercrítico úmido. No meio com H₂O saturada

com CO₂ visualiza-se uma maior quantidade de precipitados de forma cúbica, sobre uma camada de massa amorfa (Figura 5.15 (b)).

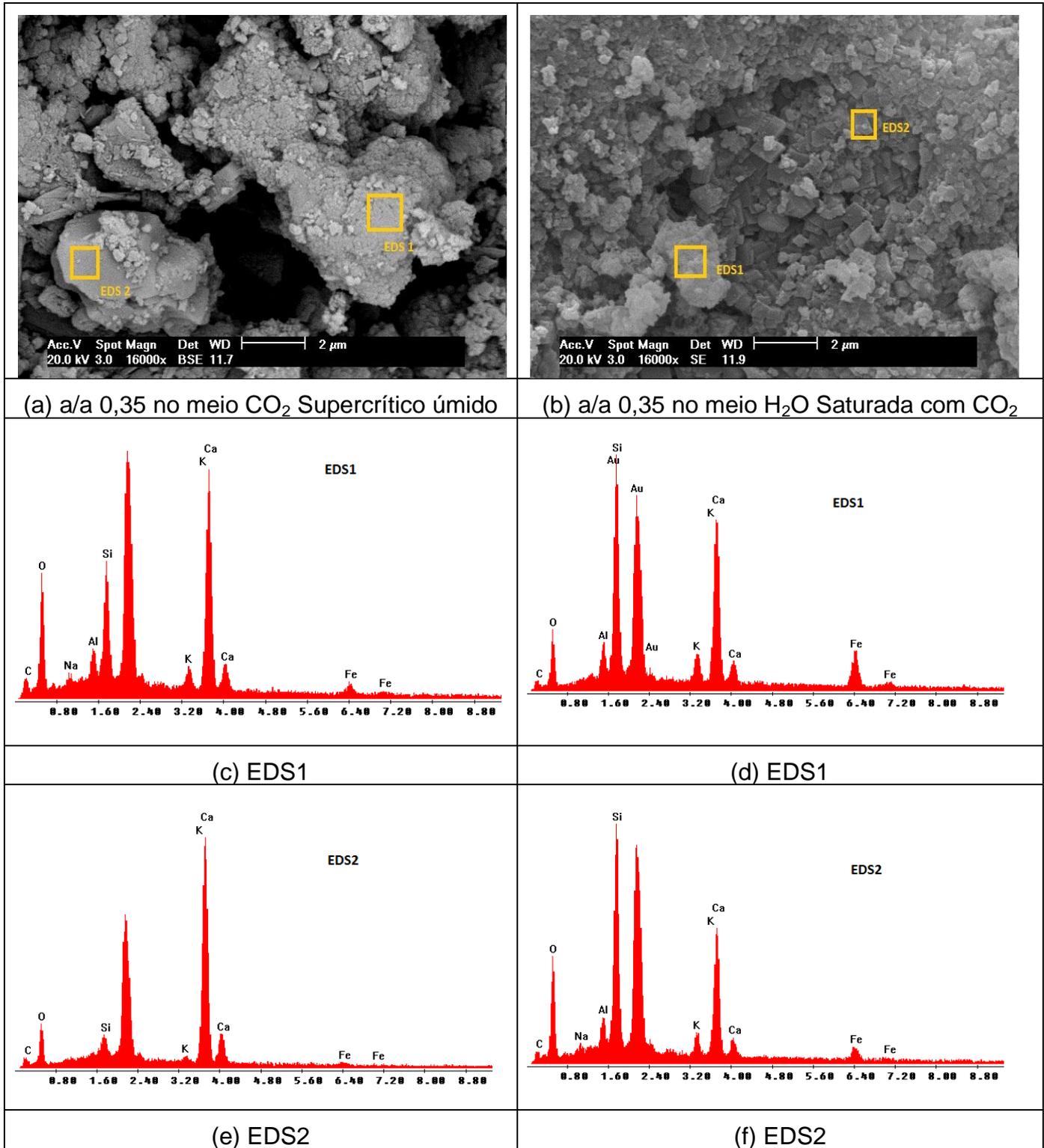


Figura 5.15: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,35.

Segundo as micrografias e os espectros de EDS representados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 pode-se afirmar que os cristais observados são carbonatos de cálcio, como Aragonita (forma lamelar, Figura 5.13 (a)) e Calcita (forma cúbica, Figura 5.14 (a)).

A composição química dos cristais, independente do arranjo cristalino é semelhante. Desta maneira, pode-se correlacionar a morfologia com a resistência à carbonatação da pasta. Quanto mais resistente é o composto cimentício menor é a taxa de dissolução do hidróxido de cálcio da matriz e menor é a liberação de íons OH^- para o meio. Desta maneira a formação dos carbonatos de cálcio é prejudicada.

Nas pastas com menor relação a/c, uma menor quantidade de cálcio foi retirada da pasta de cimento e não ocorreu a precipitação de mais cristais na superfície. Já em misturas com menor resistência à degradação, foi dissociado uma maior quantidade de íons de cálcio que se combinaram e precipitaram na forma de cristais menores na superfície, originando uma massa de precipitados amorfa no aumento empregado. Também pode ser observado, nos espectros de EDS (Figuras 5.13, 5.14 e 5.15), que a quantidade de íons de sílica aumentam com a queda da resistência ao ataque ácido do CO_2 .

Segundo LÓPEZ-PERIAGO *et al.* (2010) e DOMINGOS *et al.* (2006), a forma dos cristais é influenciada pela concentração dos íons Ca^{+2} e CO_3^{-2} no meio. Os cristais cúbicos ou romboédricos tendem a parar de se formar, ou desaparecer, quando a relação $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{CO}_3^{-2}]$ é maior que 1,1 -1,2. Desta maneira, uma pasta com menor resistência ao ataque ácido, tende a fornecer para o meio uma maior quantidade de íons de cálcio oriundos da dissociação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pelo ácido carbônico. Outros fatores, como pressão, temperatura e pH influenciam na morfologia dos cristais precipitados, entretanto, neste trabalho, estas características foram mantidas constantes.

5.2.2. Aditivo Redutor de água

A incorporação do aditivo redutor de água visou a manutenção da influência positiva alcançada pela redução da quantidade de água da mistura e possibilitar que a pasta de cimento permanecesse com fluidez semelhante a da pasta referência (a/a

0,44) observadas através do ensaio do *mini-slump*. Na Figura 5.16, observa-se os perfis de degradação das pastas com relação a/a de 0,25 com aditivo redutor de água. Na Tabela 5.8 foram representadas as profundidades médias das regiões alteradas quimicamente após o ensaio de carbonatação realizado durante 7 dias.

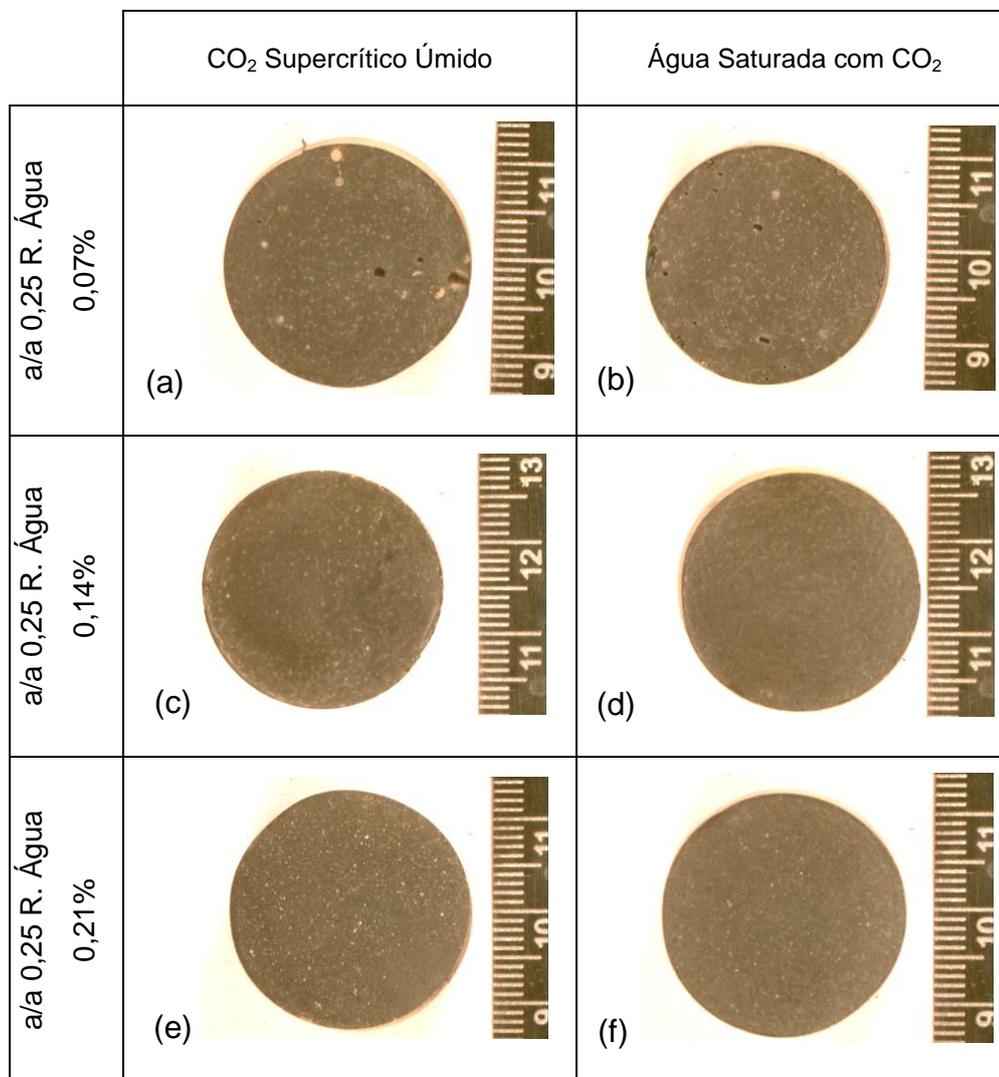


Figura 5.16: Seção transversal dos corpos de prova com a/a 0,25 e diferentes teores de aditivo redutor de água .

Estas pastas, quando submetidas ao ensaio de carbonatação por 7 dias, tanto em meio CO₂ supercrítico úmido como em água saturada com CO₂, apresentaram reduções significativas na profundidade média de degradação para ambos os meios e só pôde ser observada com o uso de microscópio.

Tabela 5.8: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e diversos teores de aditivo redutor de água.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,25	78	28	35,90	187	39	20,86
a/a 0,25; R. H ₂ O 0,07%	78	37	47,44	212	70	33,02
a/a 0,25; R. H ₂ O 0,14%	98	59	60,20	227	121	53,30
a/a 0,25; R. H ₂ O 0,21%	101	55	54,46	234	44	18,80

A incorporação de aditivo redutor de água à base de policarboxilato manteve a resistência à degradação ao ataque ácido resultante da diminuição da quantidade de água de mistura, como foi observado nas pastas com relações a/a menores. Em meio CO₂ Supercrítico úmido, quando se compara o desempenho frente à degradação da pasta com relação água/aglomerante 0,25 com misturas com mesma quantidade de água e com a incorporação do aditivo redutor de água, observou-se a tendência de quanto mais aditivo, menor foi a resistência à degradação química. Com o emprego de 0,07% do aditivo verifica-se um incremento de 0,04% na espessura média da zona degradada. Para teores de aditivo maiores, 0,14% e 0,21%, as profundidades médias aumentaram na faixa de 26,34% a 29,27%.

Ao se avaliar a influência da incorporação do aditivo redutor de água em pastas com relação a/a 0,25 puras, em água saturada com CO₂ supercrítico, notou-se o mesmo comportamento: redução da resistência ao ataque químico devido a presença de CO₂ com o aumento da quantidade de aditivo. A pasta com teor de 0,07% de aditivo apresentou profundidades de degradação 13,10% maiores, enquanto que em misturas com teores de 0,14 e 0,21% exibiram um incremento de 21,10% e 25,10%, respectivamente.

Na Figura 5.17 são apresentadas as seções transversais dos corpos de prova das pastas com relação a/a de 0,30 com aditivo redutor de água após o ensaio de carbonatação durante 7 dias, enquanto na Tabela 5.9, as profundidades médias da camada de degradação.

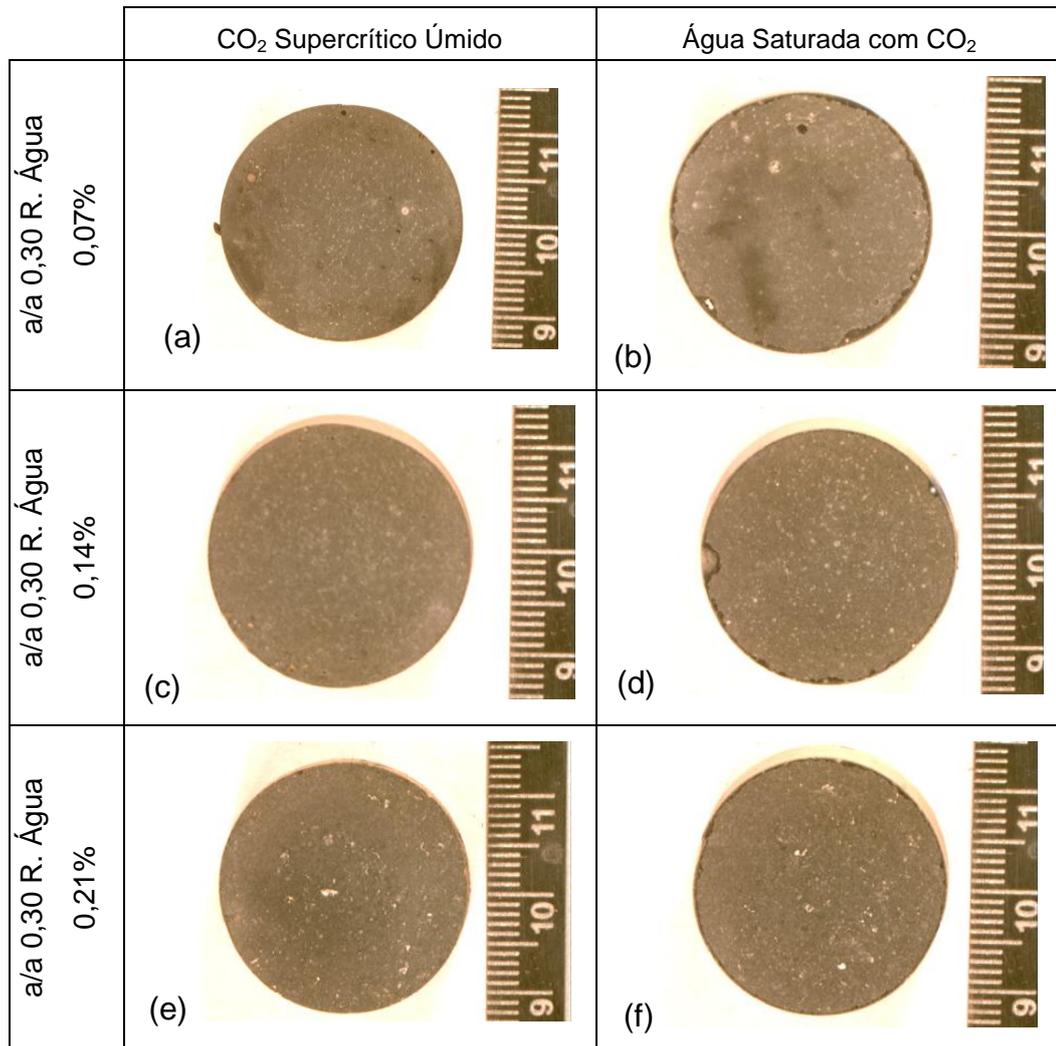


Figura 5.17: Seção transversal dos corpos de prova de cimento com a/a 0,30 e teores de aditivo redutor de água.

Tabela 5.9: Profundidade média da camada de degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,30 e diversos teores de aditivo redutor de água.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,30	132	88	66,67	315	169	53,65
a/a 0,30; R.H ₂ O 0,07%	133	66	49,62	387	125	32,30
a/a 0,30; R. H ₂ O 0,14%	162	95	58,64	388	189	48,71
a/a 0,30; R. H ₂ O 0,21%	164	74	45,12	391	92	23,53

Nos dois meios aos quais o corpo de prova de pasta de cimento foram ensaiados, notou-se que a incorporação do redutor de água influenciou negativamente a resistência dos compostos em relação ao ataque químico do CO₂ quando se comparou as espessuras médias das zonas de degradação de pastas com relação a/a 0,30, com e sem aditivo, na faixa de dosagem empregada neste trabalho. No meio CO₂ supercrítico úmido, ocorreu um aumento na espessura de degradação de 1,36% quando se empregou o teor de 0,07%, 23,43%, quando se utilizou 0,14% e 24,72% adicionando 0,21% de aditivo.

Já no meio água saturada com CO₂ supercrítico, observou-se que a pasta com 0,07% do aditivo apresentou um incremento na profundidade média de degradação 22,61%, enquanto a mistura que utilizou 0,14% teve a espessura média 23,12% maior e a mistura com 0,21% de aditivo, 23,98%.

A Figura 5.18 mostra os perfis dos corpos de prova de pastas com relação água/aglomerante 0,35 submetidos ao ensaio de carbonatação por 7 dias. Das imagens obtidas através de microscopia óptica, foram determinadas as medidas representadas na Tabela 5.10.

Nas pastas com relação a/a 0,35 com redutor de água, observou-se o mesmo padrão de comportamento resultante da incorporação de aditivo com quantidades de água menores. A incorporação influenciou negativamente na resistência ao ataque químico quando se comparou com o desempenho das misturas modificadas com a pasta de cimento com relação a/a de 0,35 pura.

Quando o ensaio de carbonatação foi realizado em meio CO₂ supercrítico úmido, 0,07% de aditivo levou a um decréscimo na resistência à degradação de 96,89%. Já a incorporação de aditivo nos teores de 0,14% e 0,21% elevou a profundidade média da zona de degradação em 152,82% e 157,79%, respectivamente.

No meio água saturada com CO₂ supercrítico, a incorporação de aditivos redutores de água também prejudicam o desempenho das misturas frente a degradação provocada pela presença de CO₂. A pasta com teor de 0,07% de aditivo levou a profundidades médias de degradação cerca de 76,29% maiores, enquanto 0,14%, gerou um aumento de 94,08% na zona de degradação. Já a incorporação de 0,21% de aditivo reduziu a resistência ao ataque químico devido ao CO₂ em 98,59%.

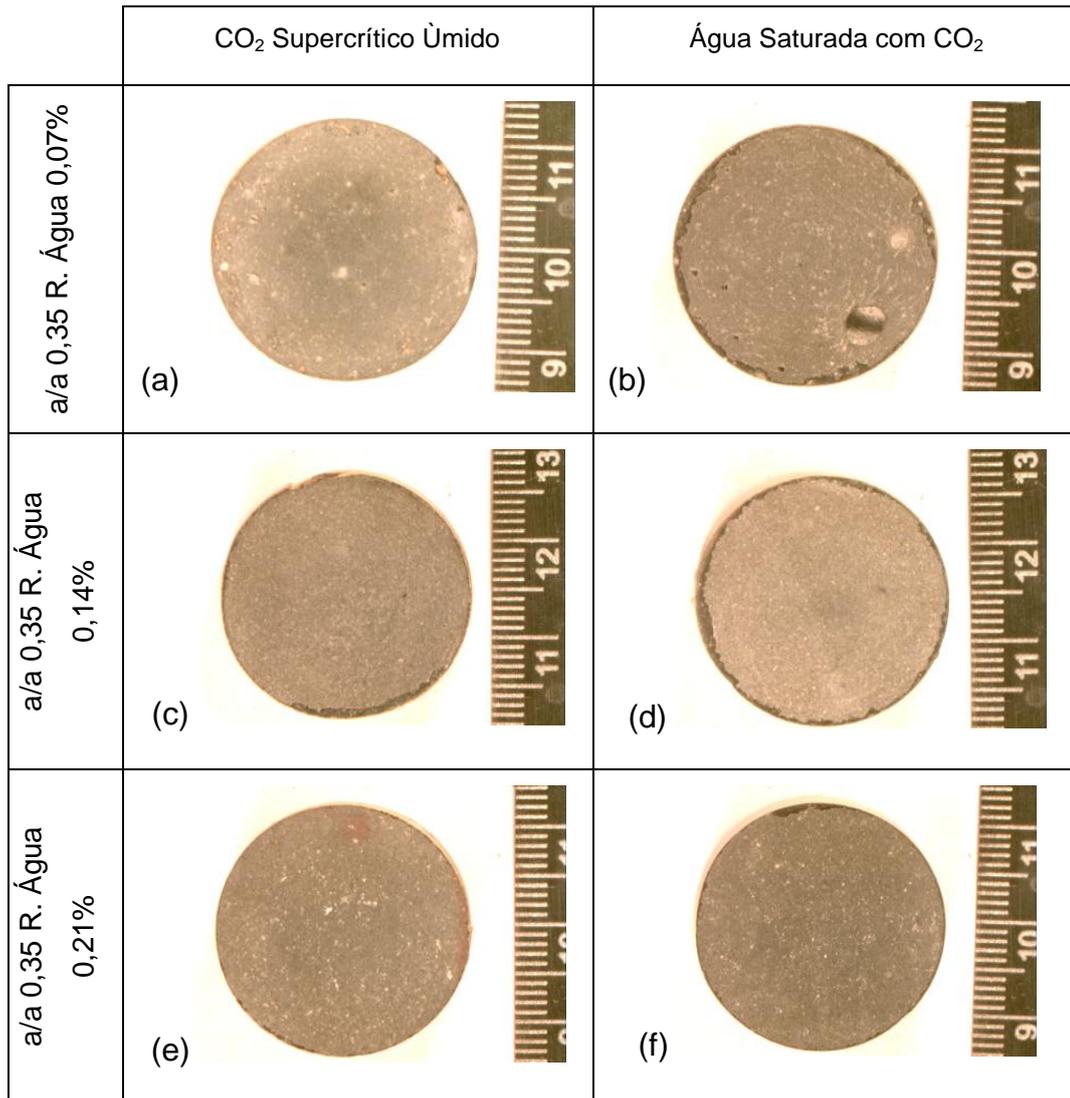


Figura 5.18: Perfis de carbonatação pasta com a/a 0,35 e teores de aditivo redutor de água.

Tabela 5.10: Dimensões das Camada de Degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,35 e diversos teores de aditivo redutor de água.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,35	139	27	19,42	315	195	61,90
a/a 0,35 R. H ₂ O 0,07%	274	84	30,66	556	369	66,37
a/a 0,35 R. H ₂ O 0,14%	352	309	87,78	612	351	57,35
a/a 0,35 R. H ₂ O 0,21%	359	214	59,61	626	425	67,89

Segundo a Figura 5.19 e através da análise de variância (Tabela 5.11), observou-se que em todas as misturas com a incorporação de aditivo redutor de água, existiu um incremento significativo na resistência ao ataque químico quando se comparou como desempenho da pasta padrão ($a/a=0,44$). Entretanto, segundo a Figura 5.20, ao contrastar com as misturas modificadas com pastas de mesma relação água/aglomerante, com ou sem o emprego de aditivo, notou-se um aumento significativo na espessura da zona degradada. Também se observa que, com 95% de confiança, o teor de aditivo tem influência significativa na diminuição da resistência ao ataque ácido em presença de CO_2 . Desta forma, conclui-se que o aditivo redutor de água provocou alterações na microestrutura da pasta de cimento, aumentando a profundidade degradada. Por outro lado, cabe ressaltar que a incorporação deste tipo de aditivo pode viabilizar, na prática, o uso de pastas de cimento com baixas relações a/a (e portanto com melhor resistência ao ataque ácido), devido ao aumento da fluidez proporcionado.

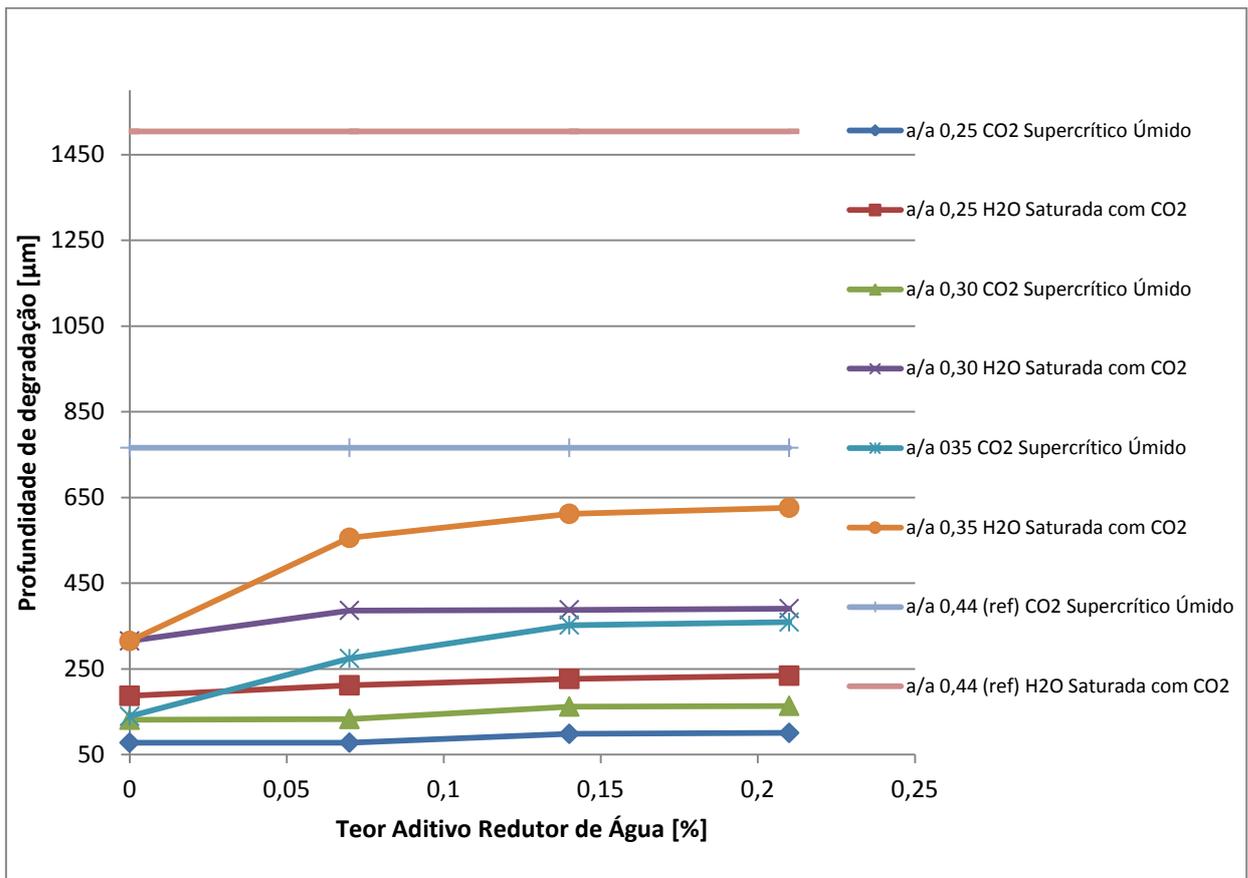


Figura 5.19: Profundidades da zona de degradação em pastas com relações a/a 0,44; 0,35; 0,30 e 0,25 e teores de aditivo redutor de água.

Tabela 5.11: Tabela ANOVA para a influência e da incorporação do aditivo redutor de água em pastas com a/a variáveis na resistência ao ataque ácido do CO₂.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	135844512	135844512	3273,587	0,000000	
Relação a/a	2	19388479	9694240	233,612	0,000000	Sim
Meio	1	19430656	19430656	468,241	0,000000	Sim
Aditivo redutor de Água	3	2178614	726205	17,500	0,000000	Sim
Relação a/a*Meio	2	1175667	587833	14,166	0,000001	Sim
Relação a/a* Aditivo R. de Água	6	1906579	317763	7,657	0,000000	Sim
Meio* Aditivo R. de Água	3	36450	587833	0,293	0,830637	Não
Relação a/a*Meio* Aditivo R. de Água	6	74649	12441	0,300	0,937145	Não
Erro	1815	75317309	41497			

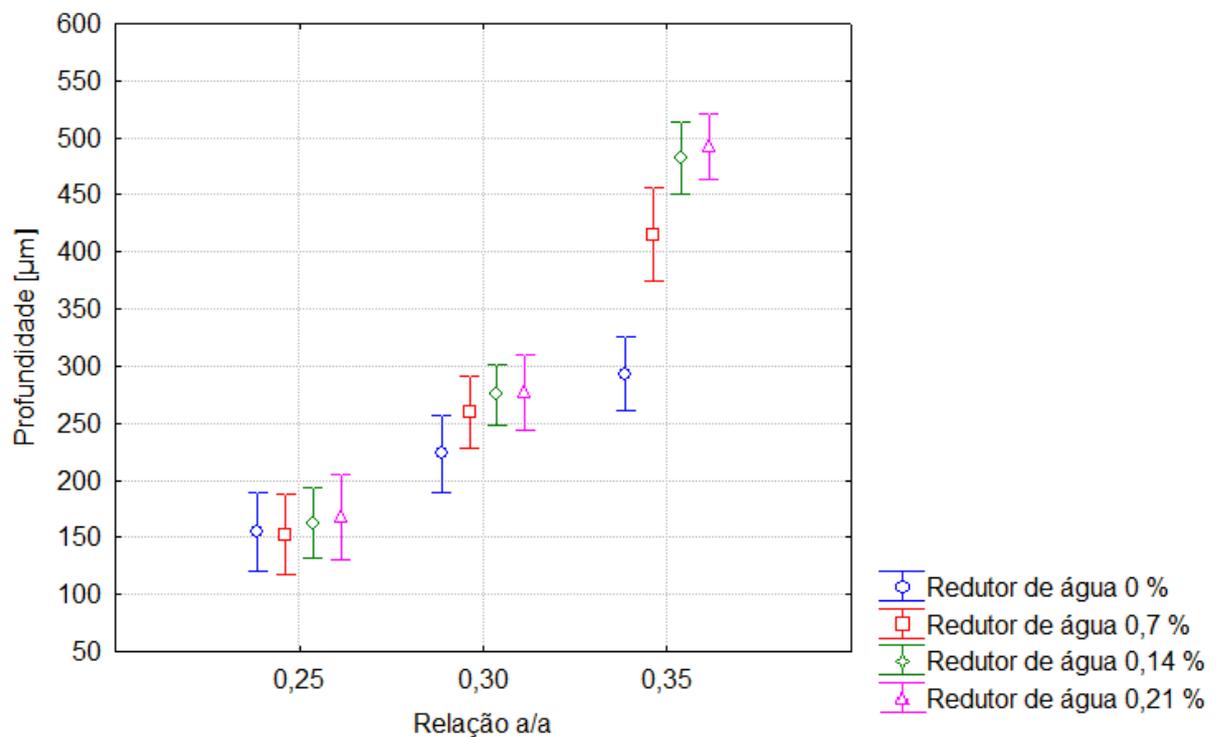


Figura 5.20: Influência da interação da relação a/a e da teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂.

Também observa-se na Figuras 5.20 que, para o mesmo nível de confiança, a variação dos teores, dentro das relações a/a estudadas, independente do meio de degradação, não influencia de maneira significativa a redução da espessura da camada de degradação.

Esse decréscimo de desempenho resultou da ação do próprio aditivo, que possibilitou a formação de uma menor quantidade de flocos não hidratados e, conseqüentemente, um aprisionamento da pequena quantidade de água de amassamento. Quanto mais líquido presente na mistura, maior a probabilidade de se desenvolver uma rede porosa maior e com maior diâmetro de poro (Figura 5.21). Outro fator foi que os aditivos a base de carboxilato promoveram a dispersão dos grãos de maneira estérica, e, hipoteticamente, esse afastamento foi proporcional a quantidade de redutor de água incorporado na mistura. Conseqüentemente, este afastamento gerou a formação de vazios maiores dos que os encontrados nas pastas de cimento com baixas relações a/c sem aditivos (HEWLETT *et al.*, 2001).

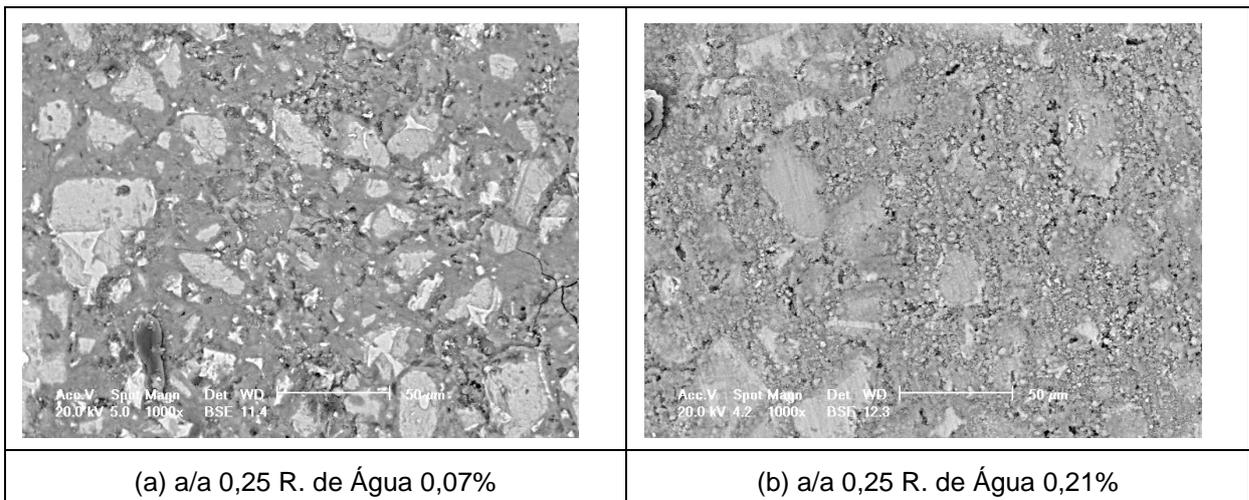


Figura 5.21: Imagem de MEV mostrando a porosidade de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e teores de aditivo redutor de água de 0,07% e 0,21%.

Também se observou que para as misturas com relação água/aglomerante 0,35 ocorreu uma leve exsudação, visto que a presença de aditivo redutor de água dificulta o aprisionamento da parte líquida pelos flóculos formados pelos grãos de cimento. Este fator levou a ocorrência de maiores quantidades de água no topo dos corpos de prova, provocando microestruturas menos densas e com capilares com

diâmetros maiores, o que facilitou a difusão do gás carbônico para o interior da amostra.

Como pode ser observado na Figura 5.22, nas pastas modificadas pela incorporação do aditivo redutor de água não se observou a camada de dissolução, independente da relação água/aglomerante e do teor do aditivo.

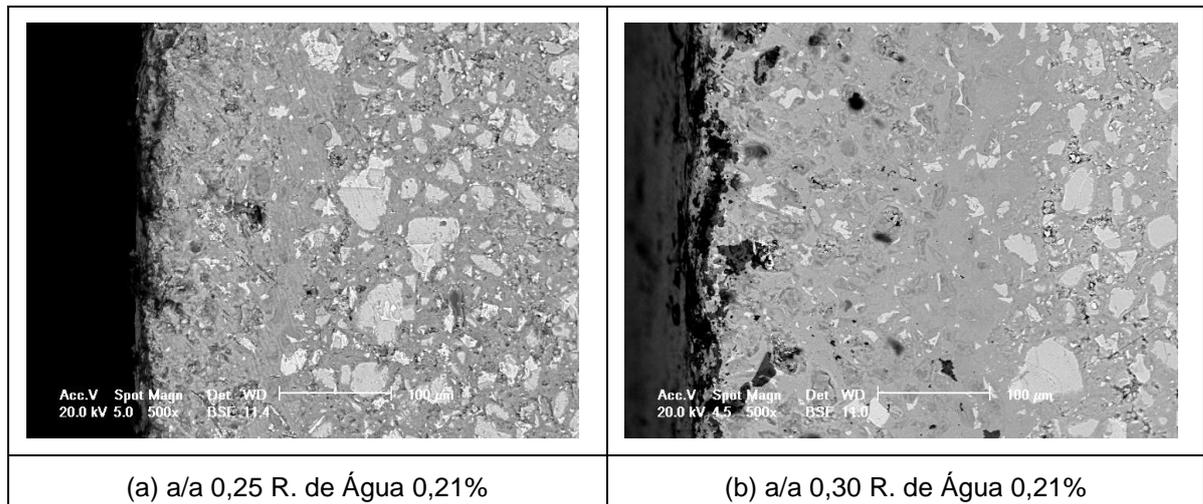


Figura 5.22: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com diferentes relações a/a.e incorporação de 0,21% de aditivo redutor de água: Zona de Carbonatação e Bicarbonatação.

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 mostram os cristais precipitados na superfície dos corpos de prova de pastas com aditivo redutor de água, após o ensaio de carbonatação durante 7 dias, nos dois meios de degradação. Novamente a quantidade de cristais e suas morfologias estão intimamente correlacionadas com a resistência ao ataque do CO_2 em meio ácido.

Na Figuras 5.23, em pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de 0,21% de aditivo redutor de água, no meio CO_2 Supercrítico úmido (Figura 5,23 (a)), observam-se os cristais de aspecto fibrosos de etringita e alguns cristais precipitados que vão preenchendo os vazios entre as partículas já existentes. No meio água saturada com CO_2 (Figura 5,23 (b)), como a pasta sofre uma maior degradação, observa-se uma maior quantidade de cristais cúbicos e amorfos de carbonatos de cálcio e de SiO_2 .

No meio CO_2 Supercrítico úmido, as pastas com relação a/a 0,30 e a incorporação de 0,21% de aditivo redutor de água, após o ensaio de carbonatação, observam-se cristais de forma prismática e sobre os mesmos cristais lamelares

(Figura 5.24 (a)). Já no meio água saturada com CO_2 (Figura 5.24 (b)), os cristais formam uma camada amorfa resultado do preenchimento dos vazios por outras partículas de dimensões menores. Através dos espectros de EDS também se observa que ocorreu uma maior dissolução de silicatos no segundo meio, o que contribui para a formação da massa amorfa depositada na superfície do corpo de prova.

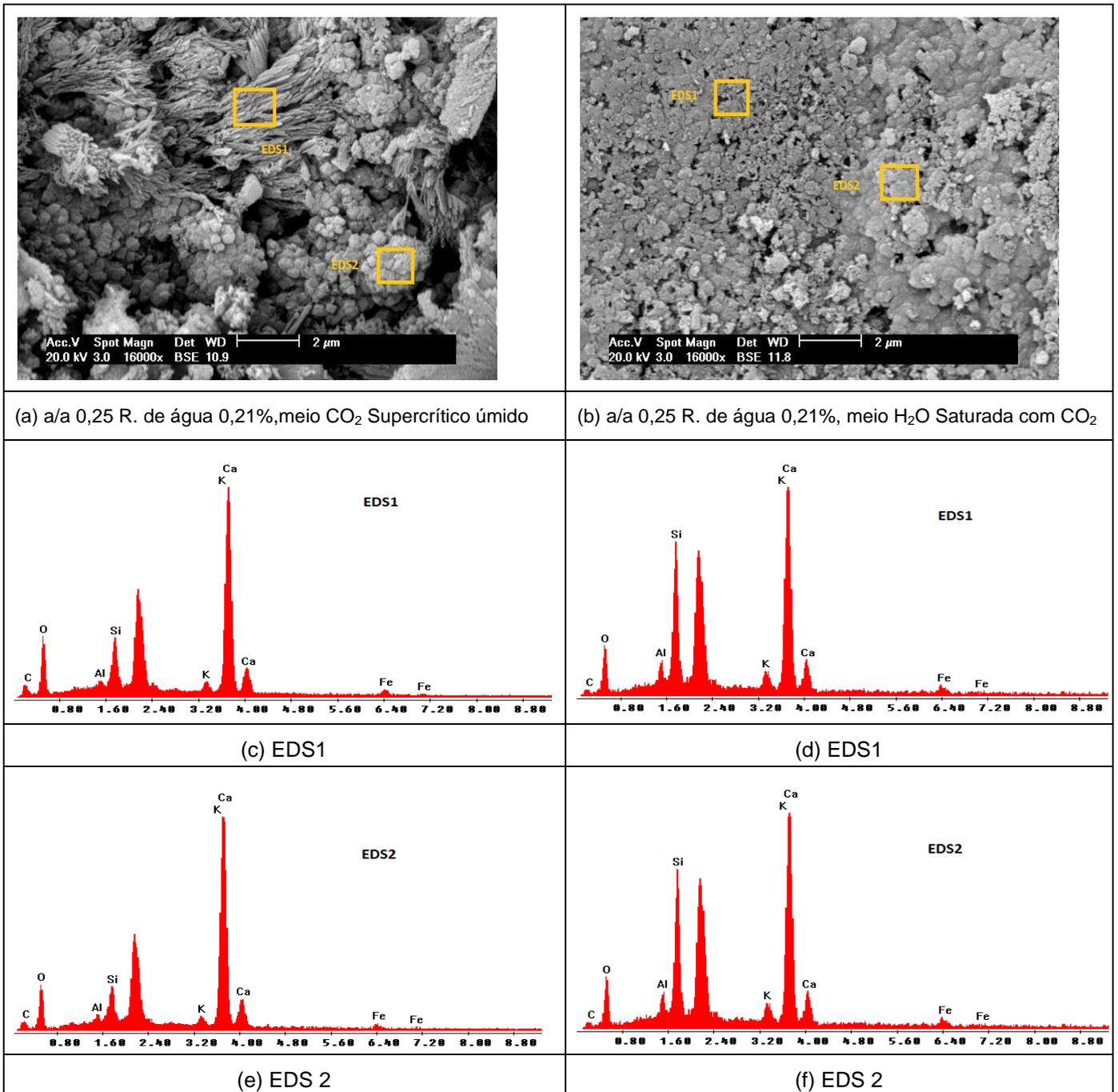


Figura 5.23: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo provas de pastas com a/a 0,25 e 0,21% de redutor de água nos meios CO_2 Supercrítico úmido e H_2O Saturada com CO_2 .

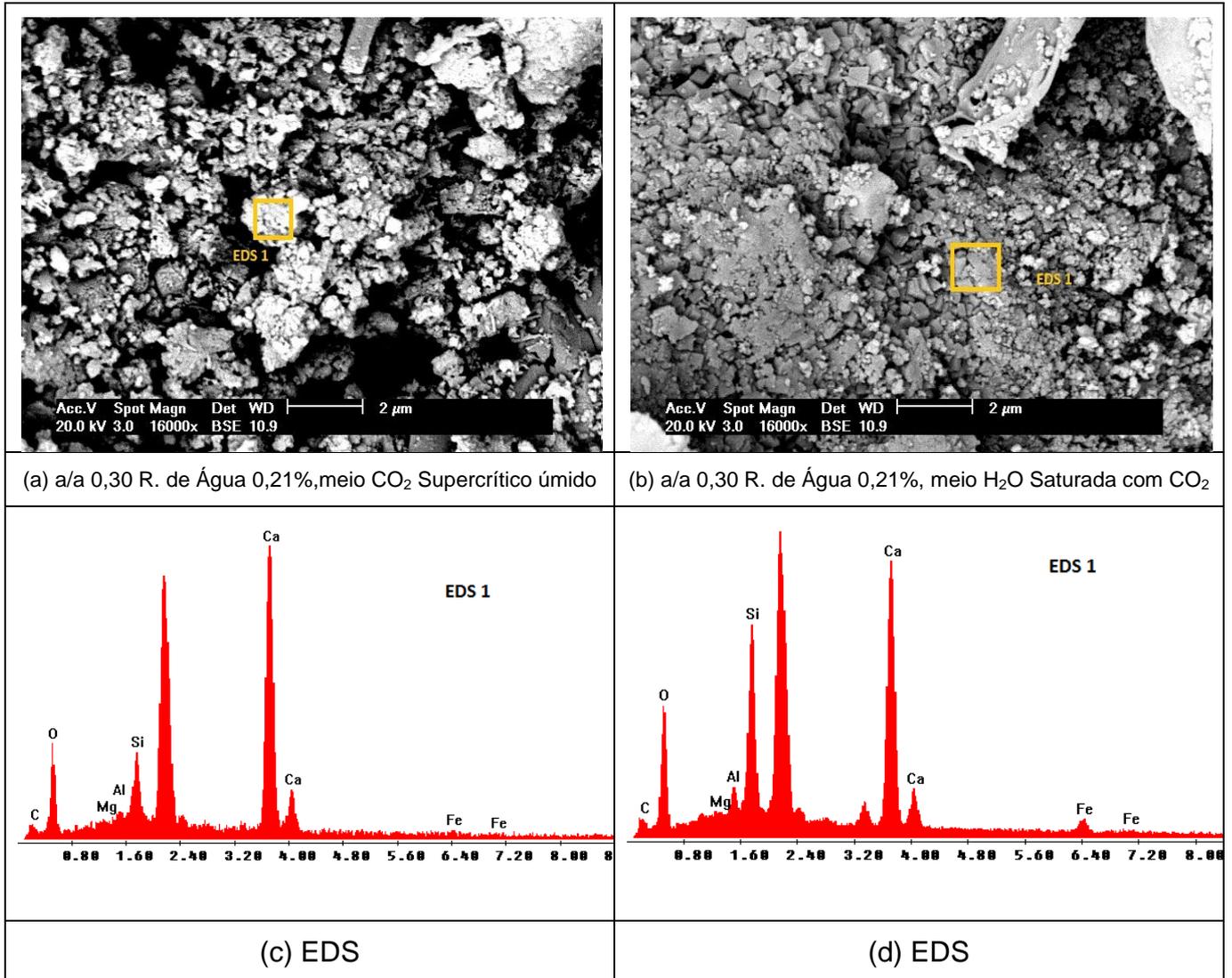


Figura 5.24: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,30 e 0,21% de aditivo redutor de água nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂.

Os cristais precipitados nos corpos de prova moldados com pasta de cimento com relação a/a 0,35 e 0,21% de redutor de água, submetidos ao ensaio de carbonatação são amorfos; entretanto, quando se observa em um maior aumento, são cristais cúbicos com dimensões bem menores. Como se pode observar na Figura 5.25 (a), no meio CO₂ Supercrítico úmido, os cristais lamelares se depositam sobre partículas cúbicas precipitadas anteriormente. Já no meio H₂O saturado com CO₂ (Figura 5.25 (b)) ocorreu o formação de uma camada amorfa de cristais precipitados graças a uma maior precipitação de CaCO₃ e a formação de cristais resultantes da dissolução do C-S-H (SiO₂).

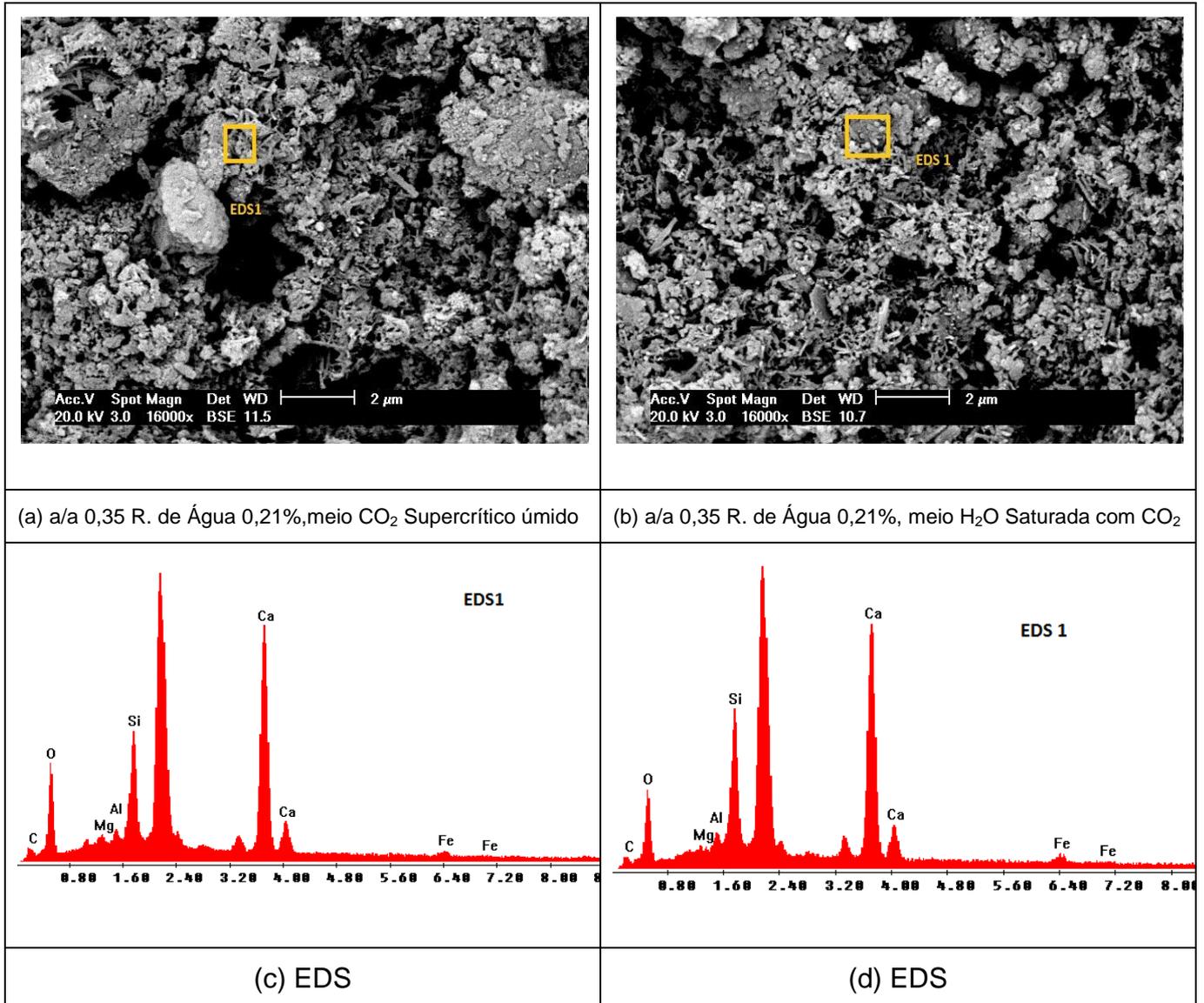


Figura 5.25: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,35 e 0,21% de aditivo redutor de água nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂.

Apesar das diferentes morfologias, os espectrômetros de EDS mostram que os carbonatos têm composições semelhantes entre si: carbonatos de cálcio. Isto reforça a hipótese que a diferença das morfologias dos cristais é influenciada pela resistência a degradação da pasta e, conseqüentemente, pela quantidade de íons de Ca⁺² disponíveis na solução e que são originados da degradação dos compostos cimentícios (LÓPEZ-PERIAGO *et al.*, 2010 e DOMINGOS *et al.*, 2006). Quanto menor a resistência ao ataque ácido, maior será a dissolução de hidróxido de cálcio da matriz cimentícia e conseqüentemente mais elevada será a precipitação de

carbonato de cálcio que preenche os espaços vazios tornando a estrutura mais densa e amorfa, resultando em precipitações observadas nas Figuras 5.24 e 5.25.

Desta forma, quanto maior a taxa de degradação, maior é a quantidade de cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície do corpo de prova. Uma maior deposição de CaCO_3 e SiO_2 , gera uma camada de depósito, que a aumentos abaixo do 1600x, parece amorfa.

5.2.3. Aditivo desincorporador de ar

A incorporação do aditivo desincorporador de ar em misturas com relação água/aglomerante 0,44 resultou em uma pequena melhora na resistência ao ataque químico (Figura 5.26, Tabela 5.12 e Figura 5.27). No meio CO_2 supercrítico, as profundidades de degradação reduziram em 1,97%, quando se empregou o 0,5% do aditivo, e 13,79% quando foram adicionados 1,00% do produto.

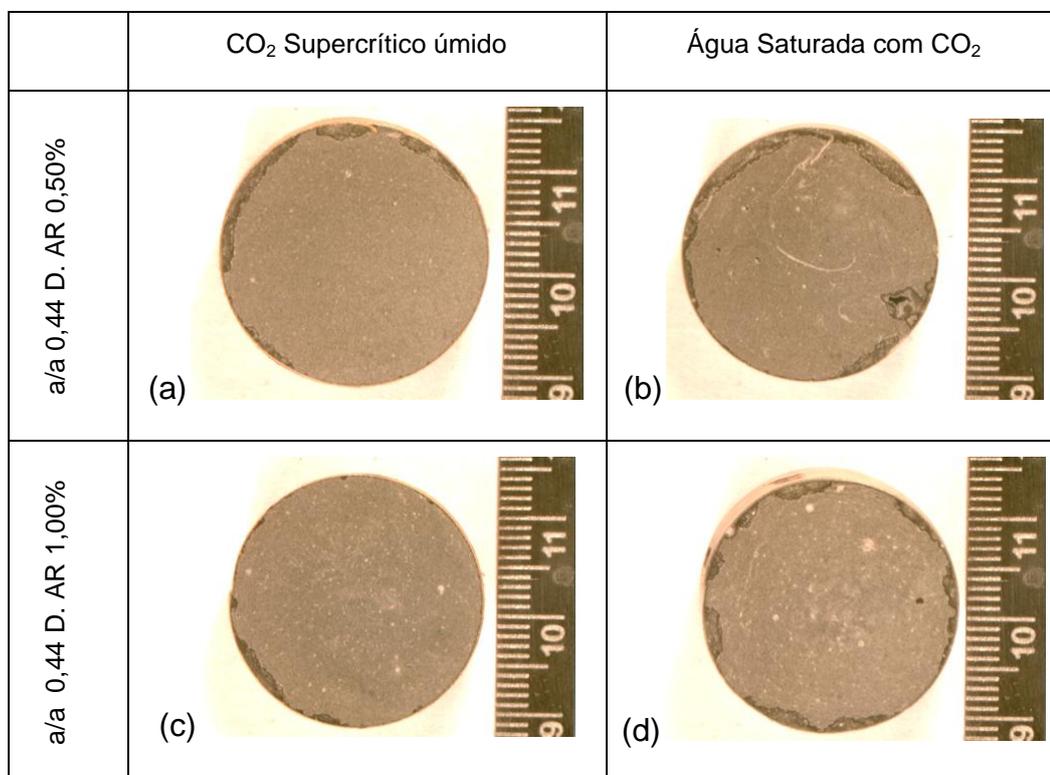


Figura 5.26: Perfis dos corpos de prova com diferentes teores de aditivo desincorporador de ar.

Tabela 5.12: Dimensões das Camada de Degradação de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e diversos teores de aditivo desincorporador de ar.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,44; D. AR 0,50%	751	669	89,08	1074	749	69,74
a/a 0,44; D. AR 1,00%	660	507	76,82	996	537	53,92

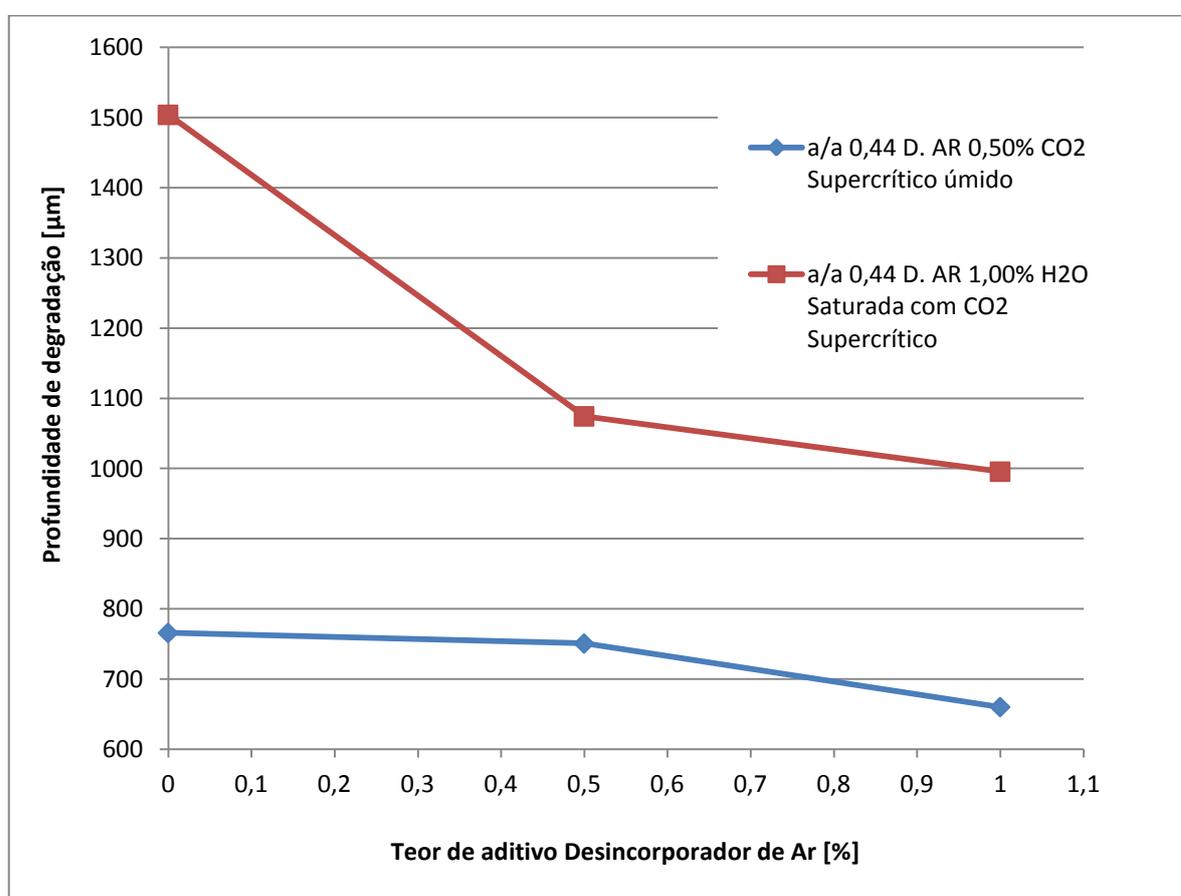


Figura 5.27: Profundidades de degradação em pastas com incorporação de aditivo redutor de água.

Em água saturada com CO₂ supercrítico, as pastas de cimento com o aditivo desincorporador de ar apresentaram incrementos na resistência ao ataque ácido de maneira mais significativa. Ocorreu uma redução de 28,56% na profundidade média da região degradada quando se empregou 0,50% do aditivo, enquanto observou-se uma redução de 33,80% quando o teor de 1,00% foi incorporado na mistura.

O aditivo provocou a desestabilização das bolhas e vazios formados durante a homogeneização da mistura e a hidratação da pasta. Como a rede capilar foi afetada, seja pela redução do diâmetro dos poros, ou pela formação de um sistema descontínuo, ocorreu uma menor penetração de água e de ácido carbônico diluído na solução, o que proporcionou uma menor degradação no meio com água saturada com CO₂ supercrítico.

Segundo a ANOVA (Tabela 5.13), pode-se afirmar que o emprego do aditivo desincorporador de ar resulta em um incremento significativo na resistência à degradação do meio ácido. Nas Figuras 5.28 e 5.29 observa-se que as misturas com a incorporação deste aditivo desenvolvem uma maior resistência à degradação imposta pela presença de CO₂ supercrítico, principalmente no meio água saturada com CO₂ supercrítico, sendo as pastas com 1,00% de aditivo obtiveram o melhor desempenho)

Tabela 5.13: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido do CO₂.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	405579183	405579182	1231,414	0,000000	
Meio	1	25489446	25489446	77,391	0,000000	Sim
Aditivo desincorporador de ar	2	5936573	2968287	9,012	0,000139	Sim
Meio* Aditivo desincorporador de ar	2	3386193	1693097	5,141	0,006112	Não
Erro	608	200251133	329360			

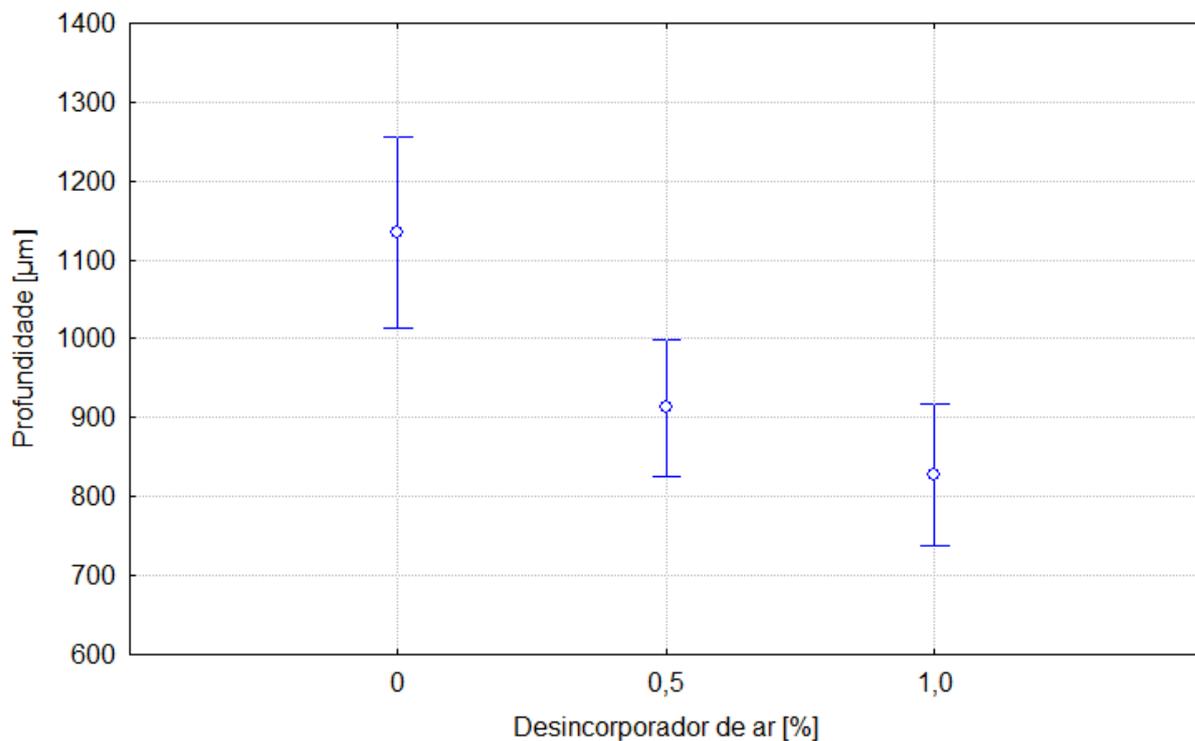


Figura 5.28: Influência da teor de incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido em presença de CO_2 .

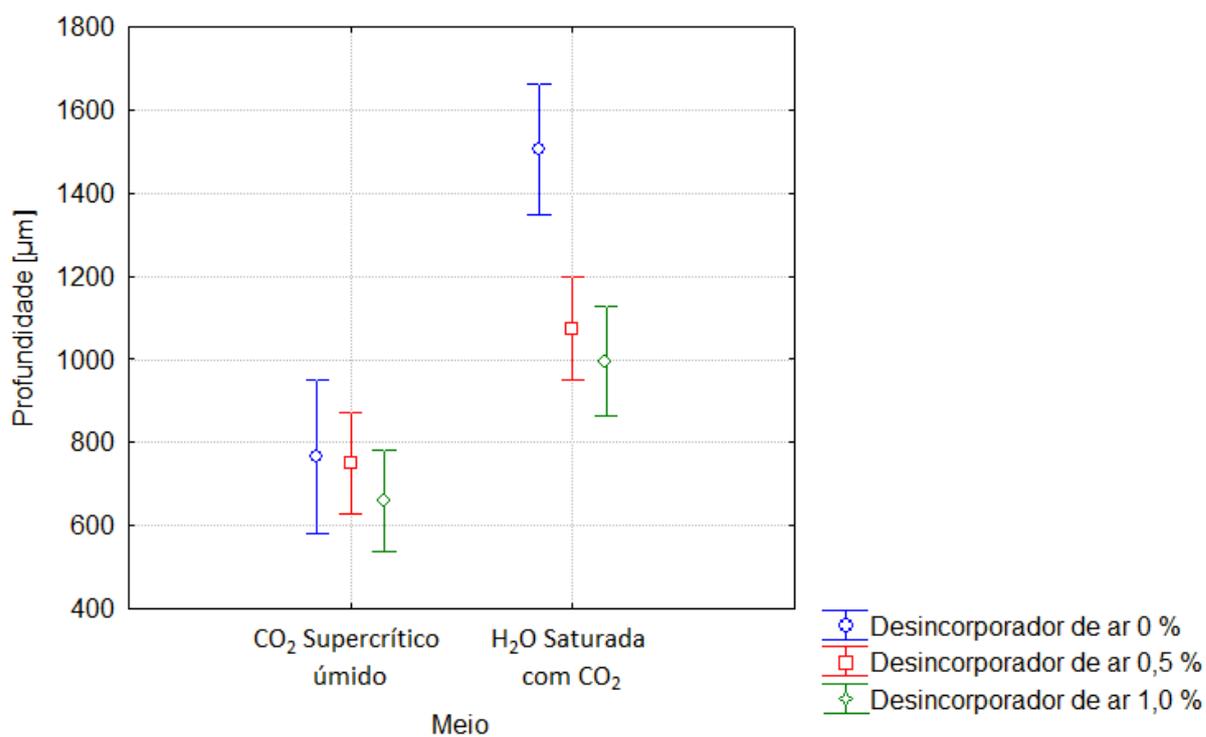


Figura 5.29: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido em presença de CO_2 .

A incorporação de aditivo redutor de água não contribuiu para a formação de uma zona de degradação composta pelas camadas de bicarbonatação e carbonatação. Como pode ser observado na Figura 5.30, em nenhuma das pastas com a incorporação de aditivo desincorporador de ar estudada foi observada camada de dissolução. Entretanto a zona de bicarbonatação apresentou-se mais porosa do que as observadas nas outras misturas.

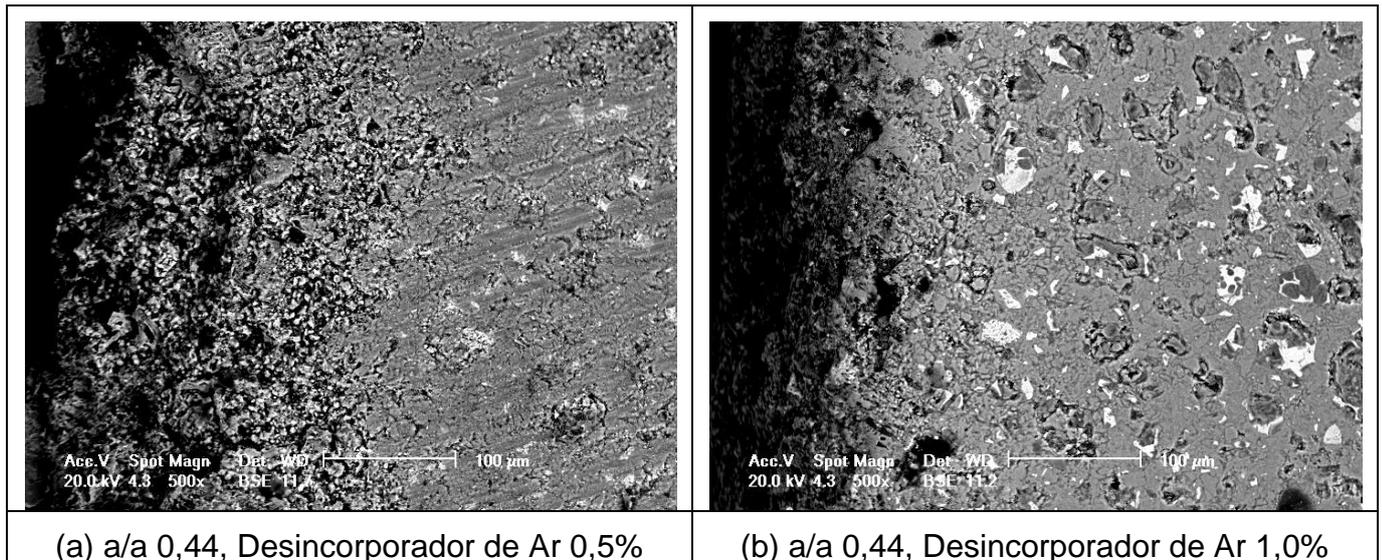


Figura 5.30: Imagem de MEV da camada de degradação em pastas com diferentes relações a/a.e teores de aditivo desincorporador de ar compostas por Zona de Carbonatação e Bicarbonatação.

As pastas com relação água/aglomerante 0,44 e a incorporação de aditivo desincorporador de ar apresentam cristais precipitados na superfície dos corpos de prova após a realização do ensaio de carbonatação, em condições de pressão e temperatura semelhantes às observadas em poços de exploração de hidrocarbonetos. Na Figura 5.31 observa-se que tanto para o meio CO₂ Supercrítico úmido (Figura 5.31 (a)) quanto para H₂O Saturado com CO₂ (Figura 5.31 (b)) os cristais são formados por cristais cúbicos de dimensões reduzidas e resultado do depósito de cristais de tamanhos menores. Segundo os espectrômetros de EDS e as morfologias observadas pode-se afirmar que são cristais de carbonatos de cálcio.

Observou que o meio de reação também tem influência na precipitação dos cristais de carbonato de cálcio devido a maior taxa de degradação e dissolução dos produtos originados na hidratação do cimento. Desta maneira, as pastas menos resistentes ao ataque ácido e em meios mais agressivos desenvolvem a precipitação

de uma quantidade maior de cristais de carbonato de cálcio, que ao se depositarem uns sobre os outros, formando uma massa amorfa em um aumento de 16.000 vezes.

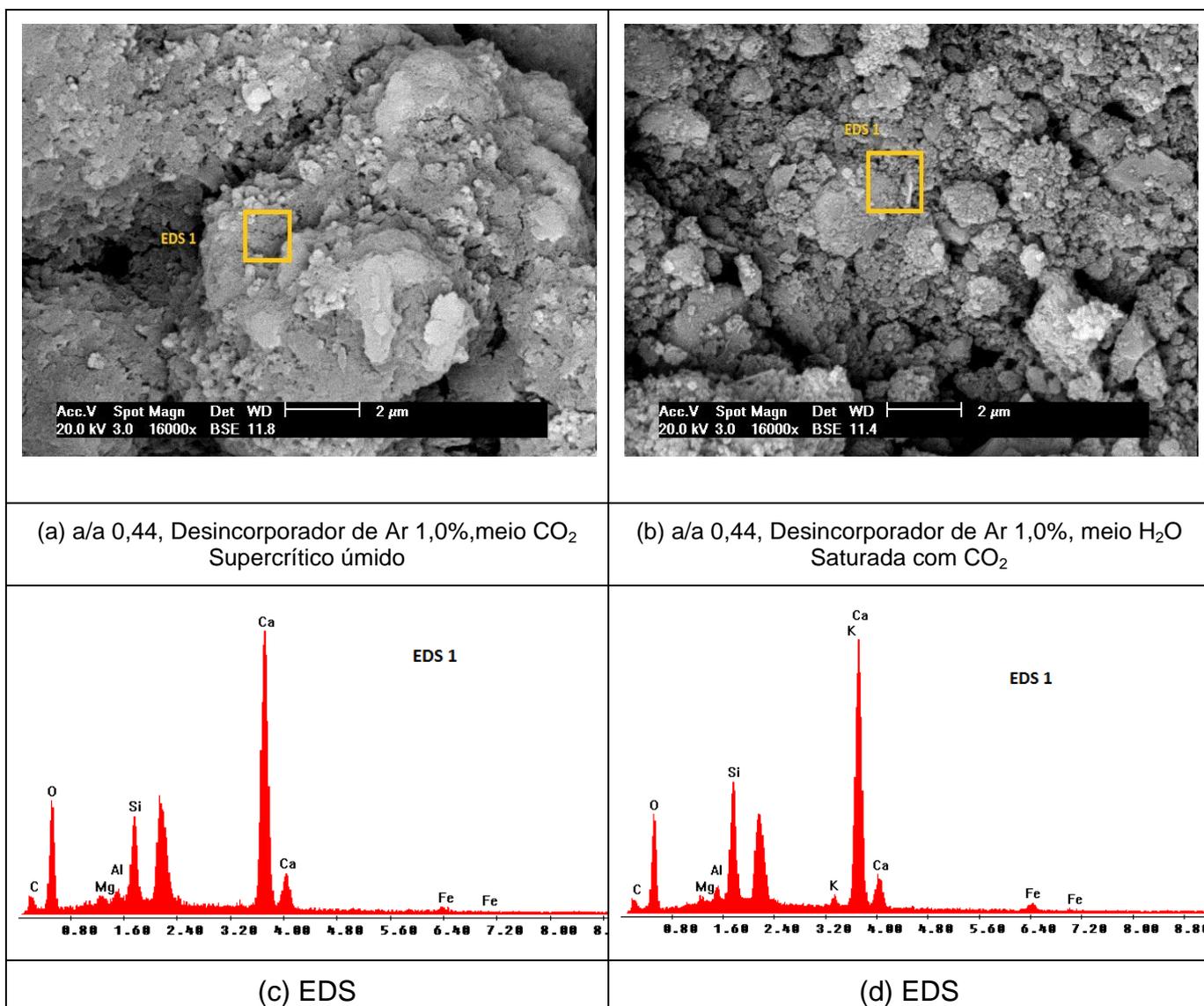


Figura 5.31: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 1,00% de aditivo desincorporador de ar nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂.

5.2.4. Sílica ativa

O emprego de sílica ativa na confecção das pastas de cimento resultou em uma redução da resistência à ao ataque ácido devido a presença de CO₂ supercrítico, independentemente do meio de exposição (Figura 5.32, Tabela 5.14 e Figura 5.33).

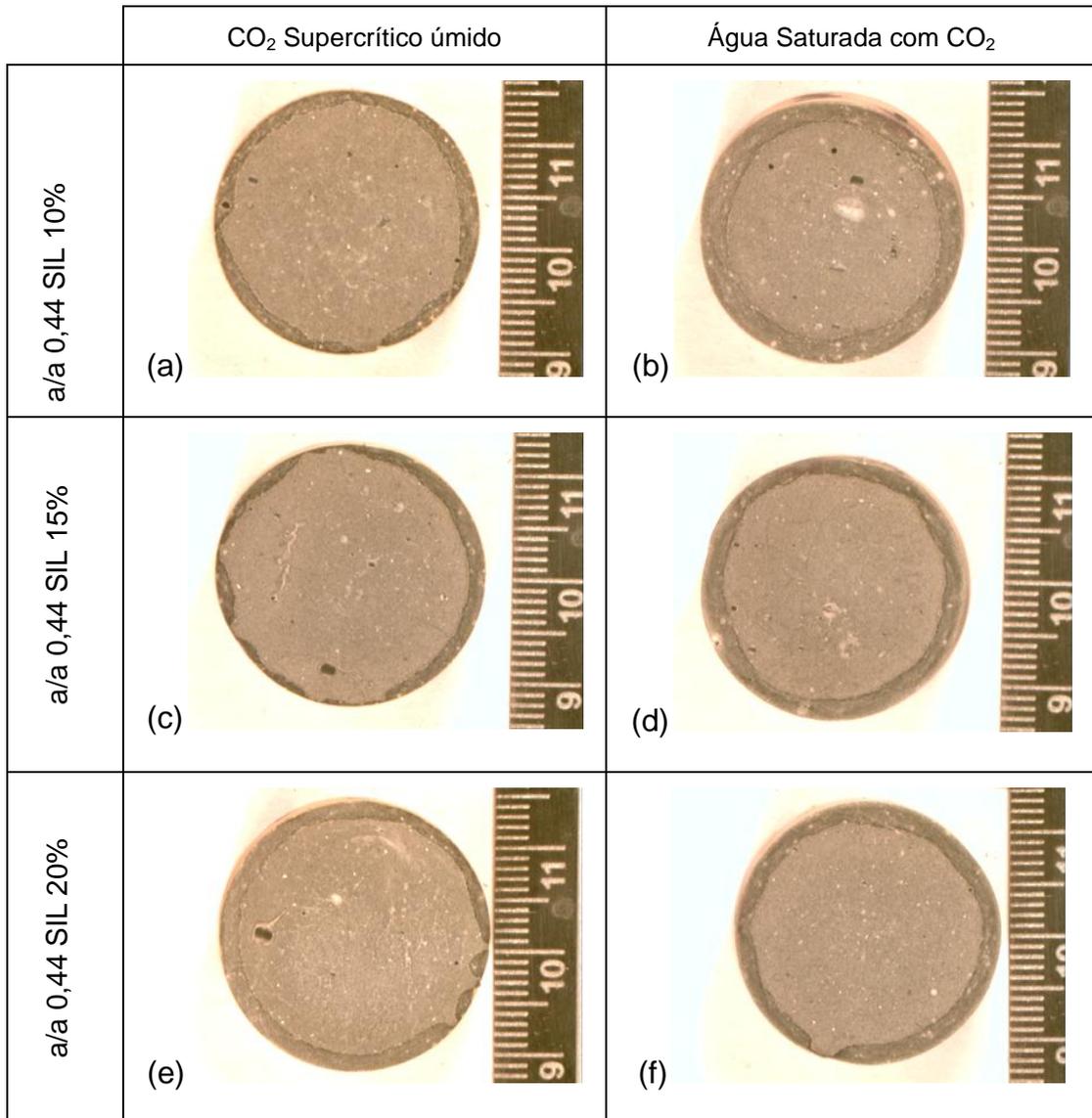


Figura 5.32: Perfis de degradação de pastas com a incorporação de sílica.

Tabela 5.14: Medidas camadas de degradação pastas com sílica ativa incorporada.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,44; SIL 10%	1.516	242	15,96	2.235	308	13,78
a/a 0,44; SIL 15%	1.250	386	30,88	1.910	232	12,15
a/a 0,44; SIL 20%	1.903	138	7,25	1.932	247	12,78

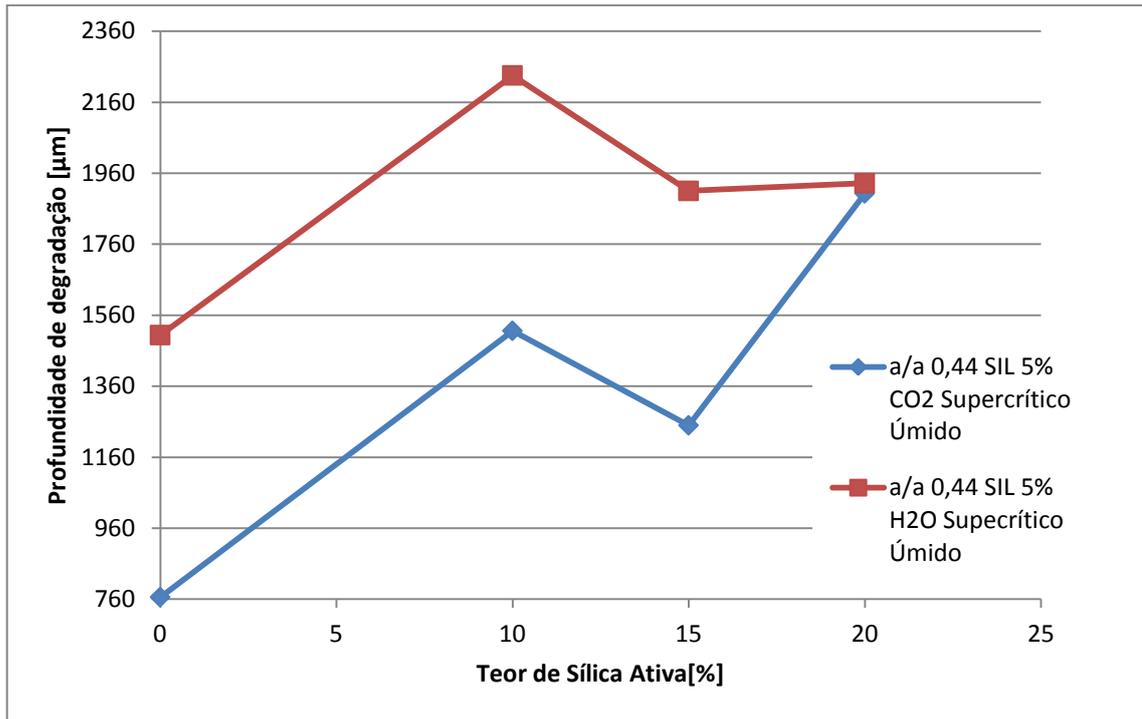


Figura 5.33: Profundidades de Carbonatação em pastas com incorporação de Sílica Ativa.

No meio CO₂ supercrítico úmido, as profundidades da zona de degradação apresentaram um acréscimo na ordem de 97,96%. Quando empregado 10% de sílica ativa, 163,20%, ao se incorporar 15% de adição e 148,53%, ao fazer uso do teor de 20%.

Em meio aquoso saturado com CO₂ supercrítico, a degradação seguiu a mesma tendência de aumento. Quando se empregou teores de 10% e 20% de sílica a profundidade média de degradação aumentou 50,06% e 28,08%, respectivamente. O emprego de 15% da incorporação do aditivo provoca um aumento na espessura da zona de alteração em de cerca de 27,01%.

Segundo a análise de variância (Tabela 5.15 e Figuras 5.33 e 5.34), verifica-se que a incorporação de sílica ativa, independentemente do teor, provocou uma redução na resistência ao ataque ácido do CO₂ nas pastas aditivadas. Também mostra que as misturas estudadas tem desempenho singular comparando-se os dois meios (CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂ supercrítico).

Tabela 5.15: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar na resistência ao ataque ácido do CO₂.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância p	Significante
Constante	1	972892958	972892958	9134,974	0,000000	
Meio	1	24567625	24567625	230,678	0,000000	Sim
Sílica	3	35943291	11981097	112,496	0,000000	Sim
Meio* Sílica	3	7840257	2613419	24,539	0,000000	Sim
Erro	372	372	106502			

Como se pode observar na Figura 5.34, a incorporação dos teores 10% e 20%, apesar das profundidades médias da zona de degradação diferentes, não geraram resultados que tenham diferenças marcantes entre si. Entretanto, a pasta com o emprego de 15% de sílica ativa apresentou a maior resistência à degradação provocada pelo CO₂ e esta se difere significativamente das outras pastas estudadas.

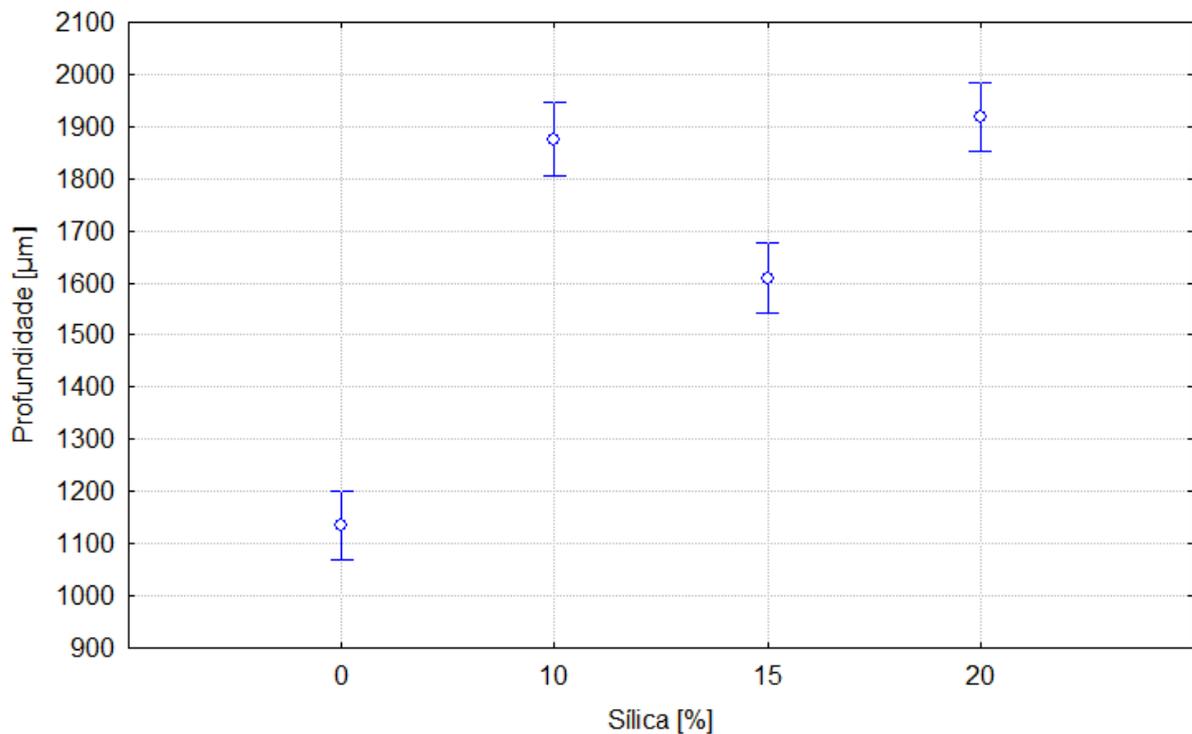


Figura 5.34: Influência da teor de incorporação de aditivo sílica ativa na resistência ao ataque ácido em presença de CO₂.

Analisando a interação dos diferentes teores de sílica ativa testados e os meios aos quais foram expostos à degradação (Figura 5.35) pode-se afirmar que no meio CO_2 supercrítico úmido, independente do teor, as pastas apresentam resistências com grandezas distintas. Já no meio água saturada com CO_2 a profundidade da zona de degradação dos compostos com 15% e 20% não são significativamente diferentes.

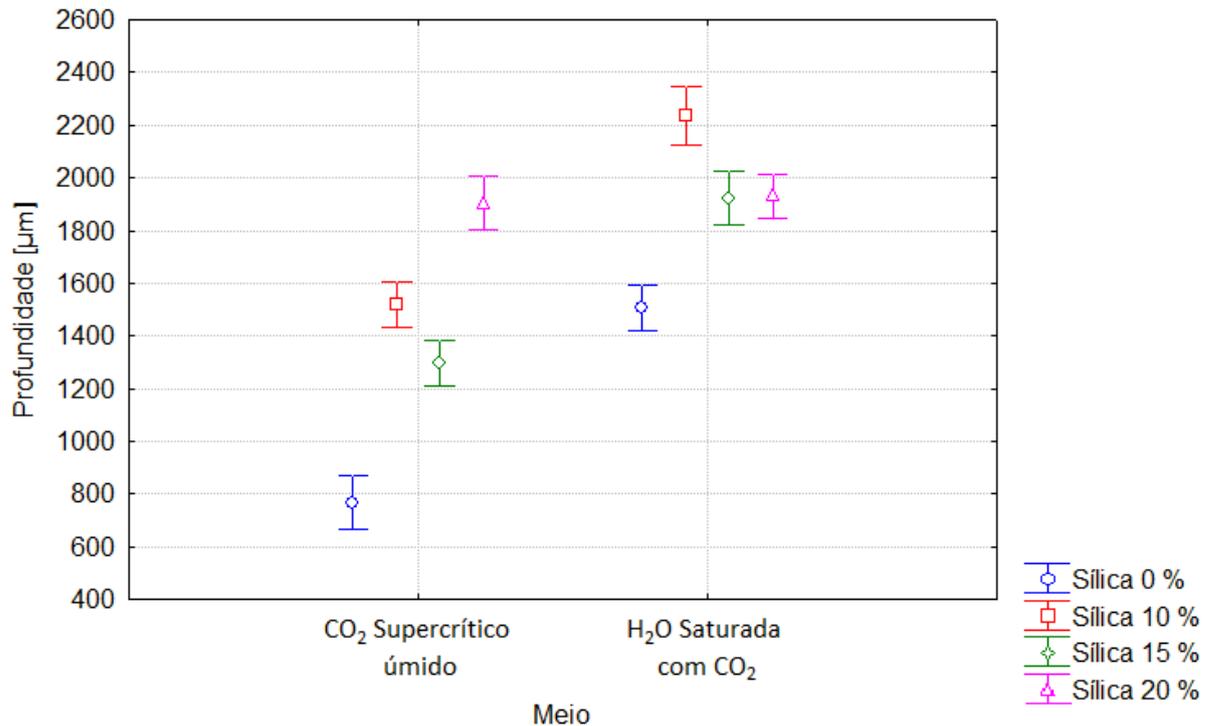


Figura 5.35: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de sílica ativa na resistência ao ataque ácido em presença de CO_2 .

Esperava-se um incremento na resistência ao ataque ácido do CO_2 em pastas de cimento com a adição de sílica ativa, principalmente devido ao refinamento dos poros, consequência do tamanho das partículas de sílica que preenchem os vazios formados entre os grãos de cimento graças às suas dimensões reduzidas. Também seria um fator que contribuiria para o adensamento da microestrutura a formação de uma quantidade adicional de silicato de cálcio hidratado, resultante da combinação da sílica com o hidróxido de cálcio derivado da hidratação do cimento, que preencheria ainda mais os vazios que viriam a se formar (MEHTA e MONTEIRO, 1994; HEWLETT *et al.*, 2001; ÇOLAK, 2003).

Entretanto, quando se comparou a resistência ao ataque ácido das pastas aditivadas com sílica ativa com a pasta referência ($a/c=0,44$), observou-se que ocorreu um decréscimo da resistência ao ataque químico, independente do teor de sílica ativa testado e o meio onde a amostra se encontrava (Figura 5.33). Isto provavelmente foi resultado das reações pozolânicas que ocorreram com a presença da sílica, formando C-S-H e consumindo o Ca(OH)_2 . Esta substituição resultou na minimização da quantidade de hidróxido de cálcio na pasta endurecida, reduzindo a reserva alcalina e, conseqüentemente, a alcalinidade do meio (ÇOLAK, 2003; HELENE, 1993, VIEIRA, 2003). Desta maneira, quanto menor a alcalinidade da pasta, maior será a taxa de degradação da pasta de cimento.

Entretanto, observa-se na Figura 5.33 que as pastas com teores de 15% de sílica ativa (teor intermediário) apresentam profundidades da zona de degradação menores do que as misturas com 10% e 20%. Acredita-se que exista uma quantidade dentro desta faixa de dosagem que alia os efeitos do preenchimento de vazios devido a dimensão da partícula da sílica e os produtos da reação pozolânica com a redução da alcalinidade, gerando resistências maiores ao ataque ácido provocado pela presença de CO_2 supercrítico.

Outra justificativa seria a redução da quantidade de hidróxido de cálcio que impede a formação e a precipitação do carbonato de cálcio (primeiro produto do ataque do CO_2 à pasta de cimento), que selaria os poros de regiões vizinhas. Este tamponamento reduz a velocidade de difusão dos íons nocivos e dificulta a sua penetração em regiões mais interiores da pasta endurecida (ÇOLAK, 2003; HELENE, 1993, VIEIRA, 2003).

Na Figura 5.36 observa-se que a incorporação da sílica ativa, mesmo conduzindo a uma redução da resistência ao ataque ácido da pasta, apresenta a zona de degradação composta da região carbonatada e da bicarbonatada. Não se desenvolveu a zona de dissolução em nenhum corpo de prova submetido ao ensaio de carbonatação.

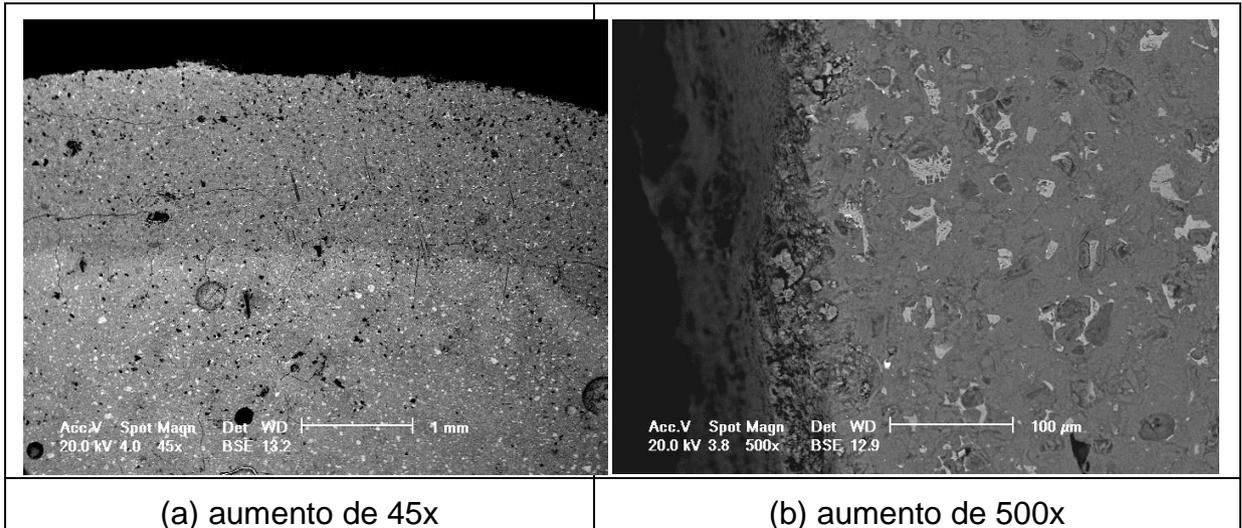


Figura 5.36: Camada de degradação em pastas relações a/a 0,44.e 20% de sílica ativa: Zona de Carbonatação e Bicarbonatação.

Nas figuras 5.37 e 5.38 observam-se as micrografias e os espectrogramas dos cristais precipitados na superfície dos corpos testados em condições de temperatura e pressão semelhantes às encontradas em poços de hidrocarbonetos. Como nos casos anteriormente citados, as pastas com maiores resistências ao ataque ácido origina cristais com morfologia mais definida.

Dessa forma, as pastas com menores teores de sílica ativa (10%) no meio CO₂ Supercrítico úmido apresentam cristais com morfologias fibrosas, consequência da maior resistência ao ataque ácido. Existiu uma menor quantidade de precipitação carbonato de cálcio, o que não possibilita o acúmulo de uma massa amorfa de cristais ao longo da superfície do corpo de prova (Figura 5.37 (a)). Já no meio água saturada com CO₂, existe uma maior taxa de degradação da matriz cimentícia, tanto do CaOH quanto do C-S-H, e conseqüentemente uma deposição maior de cristais, formando por diversas camadas de precipitados lamelares (Figura 5.37 (b)).

Com a incorporação de 20% de sílica, a pasta de cimento sofre uma maior taxa de degradação. Conseqüentemente, observa-se na Figura 5.38 uma camada de cristais cúbicos de dimensões reduzidas, que no aumento de 16.000 vezes não apresenta forma definida, e com menos vazios do que a observada na mistura com menos aditivo.

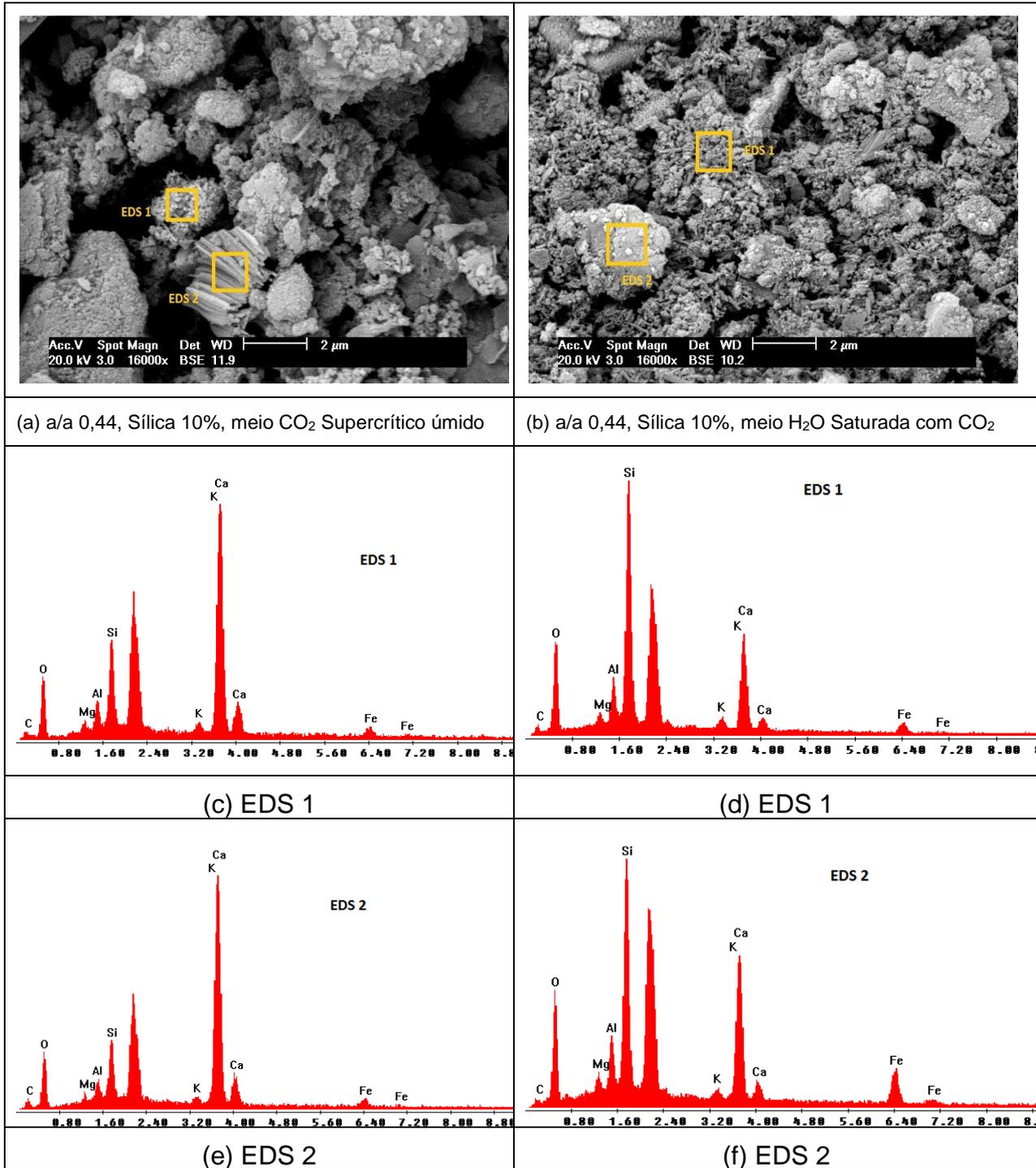


Figura 5.37: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 10% de sílica ativa nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂.

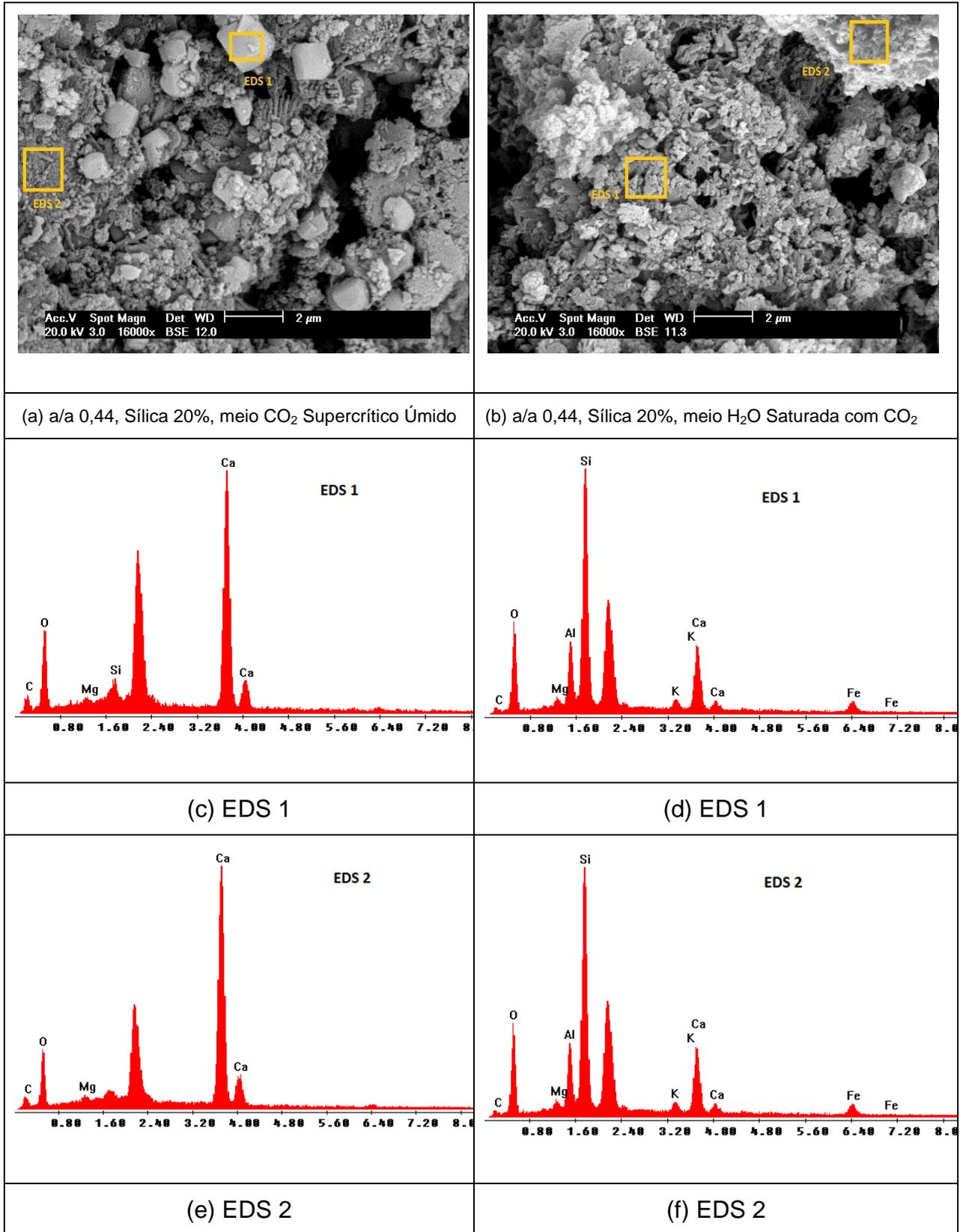


Figura 5.38: Imagem de MEV e EDS dos precipitados na superfície do corpo de provas de pastas com a/a 0,44 e 20% de sílica ativa nos meios CO₂ Supercrítico úmido e H₂O Saturada com CO₂.

5.2.5. Incorporação dos Aditivos em conjunto

Também se verificou a resistência ao ataque ácido em presença de CO₂ de pastas com a incorporação, em conjunto, dos 3 aditivos testados anteriormente, de maneira distinta. Para a elaboração do traço destas misturas se fixou a relação água/aglomerante em 0,25 e o teor de aditivo desincorporador de ar em 1,00%. A quantidade de sílica ativa também foi fixada em 10%, 15% e 20%. O aditivo redutor de água foi acrescentado até a mistura alcançar uma fluidez semelhante à pasta padrão (no ensaio *mini-slump*, espalhamento de aproximadamente 130 mm ± 10mm).

Na Figura 5.39, estão os perfis de carbonatação, para os dois meios testados, da mistura com relação a/a 0,25, 1,00% de desincorporador de ar, 10% de sílica ativa e diferentes teores de redutor de água. A Tabela 5.16, apresenta os valores médios da profundidade de degradação.

Em qualquer meio, observou-se que emprego dos aditivos em conjunto, independente dos teores de sílica ativa e de redutor de água, resultaram em pastas com resistência ao ataque ácido muito superiores às observadas na pasta referência.

No meio CO₂ supercrítico, misturas com teores de sílica ativa de 10 e 15% desenvolveram resistência ao ataque ácido de 79,31% e 79,14% maiores dos que as observadas nas pastas referência. Já os compostos com 20% do aditivo apresentaram espessuras médias da zona de degradação 90,91% menores.

Quando se comparou o desempenho das pastas com a incorporação dos 3 aditivos com a mistura a/c 0,25 observou-se que a incorporação de teores de 10 e 15% de sílica e aditivos desenvolveram resistências ao ataque ácido 103,55% e 105,25% menores. Entretanto o emprego de 20% de sílica resulta em zonas de degradação com redução de 10,57%.

No meio água saturada com CO₂ supercrítico, pastas com a incorporação de 10% de sílica ativa e baixos teores de aditivo redutor de água apresentaram resistência ao ataque ácido de 73,63% menores do que as encontradas na mistura padrão. A adição de 15% de sílica e quantidades médias de redutor de água resultou em profundidades médias de degradação 70,53% menores. Já os

compostos com 20% de sílica e teores mais elevados de redutor de água desenvolveram regiões alteradas 88,02% menores.

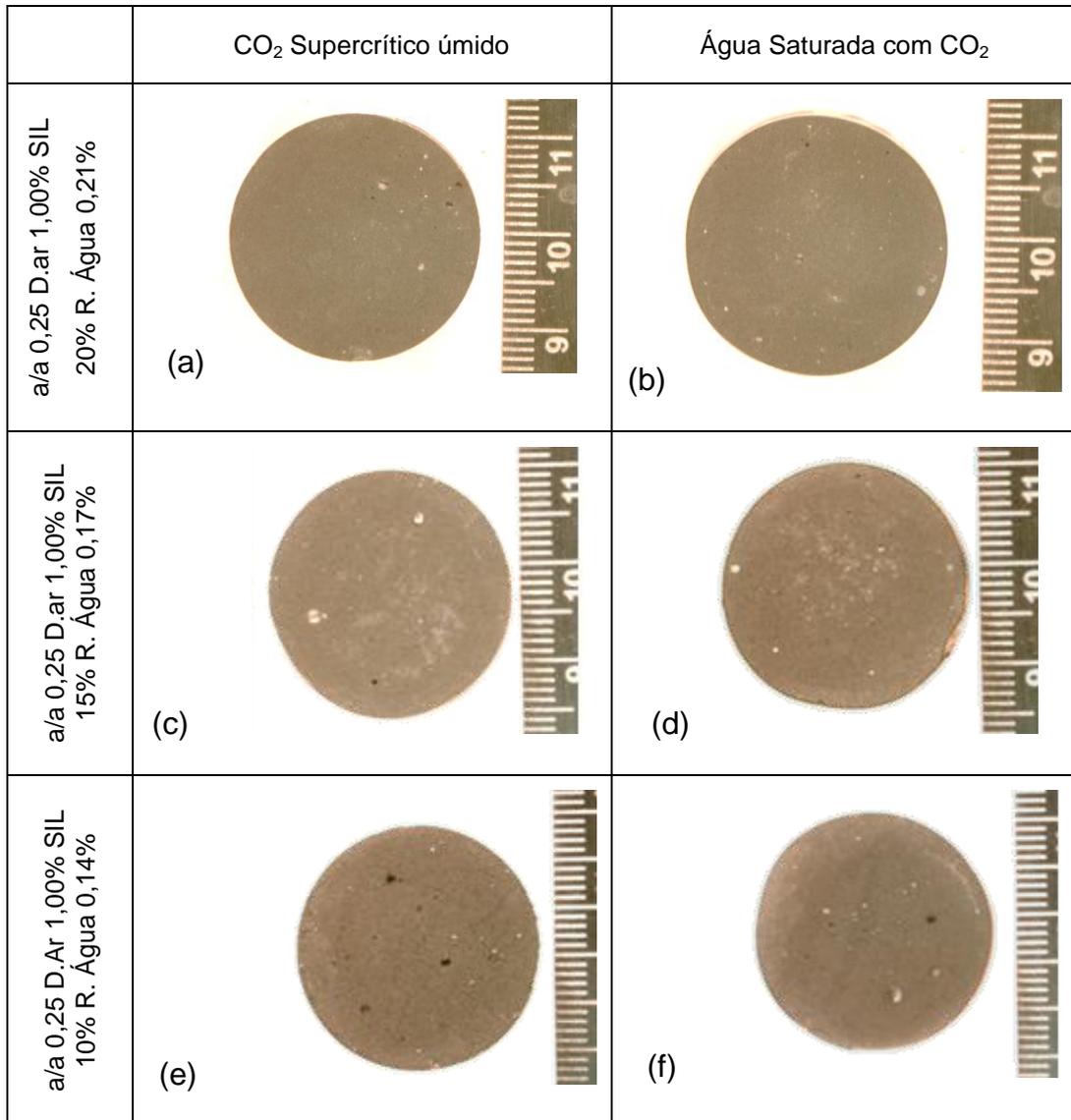


Figura 5.39: Pastas de cimento com a/a 0,25 e diferentes teores de sílica ativa e redutor de água.

Caso a referência tomada fosse as pastas com relação a/c 0,25, pode-se afirmar que a incorporação dos 3 aditivos gerou uma influência negativa para os teores mínimos e intermediários, tanto de sílica quanto de redutor de água. A zona de degradação apresentou profundidades de 111,88% a 136,78% maiores. Já a adição de 20% de sílica e 0,21% de redutor de água promoveu um incremento de 3,72% na resistência ao ataque ácido devido a presença de CO₂.

Tabela 5.16: Medidas camadas de degradação pastas com relação a/a 0,25, 1,00% de desincorporador de ar, teores diversos de sílica ativa e redutor de água.

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,25	78	28	35,90	187	39	20,86
a/a 0,25;D.AR 1,00%; SIL 20%; R.H ₂ O 0,21%	70	22	31,43	180	17	9,44
a/a 0,25;D.AR 1,00%; SIL 15%; R.H ₂ O 0,17%	158	51	32,28	396	76	19,19
a/a 0,25; R.AR 1,00%; SIL 10%; R.H ₂ O 0,15%	160	37	23,13	397	32	8,06

Segundo a ANOVA (Tabela 5.20), pode-se afirmar que a incorporação dos 3 aditivos em conjunto e com relação a/a 0,25 resultou em melhorias significativas na resistência à ao ataque ácido em comparação com o desempenho da pasta referência (a/c 0,44) e a de mesma relação a/a sem aditivos. Também nota-se que o meio influencia de maneira significativa no desempenho do composto (Figura 5.40). Entretanto, não se pôde afirmar que o emprego de teores de sílica de 10 e 15%, nem a quantidade de aditivo redutor de água, provocam diferenças significativas na resistência à degradação química, quando foram comparadas entre si (Figura 5.40).

Tabela 5.17: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência ao ataque ácido do CO₂ de pastas com a/a 0,25.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	15330309	15330309	2144,956	0,000000	
Meio	1	3040644	3040644	425,437	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	30640	10213	1,249	0,232115	Não
Meio* Aditivo Redutor de Água	3	30770	10257	1,435	0,231369	Não
Erro	662	4731390	7147			

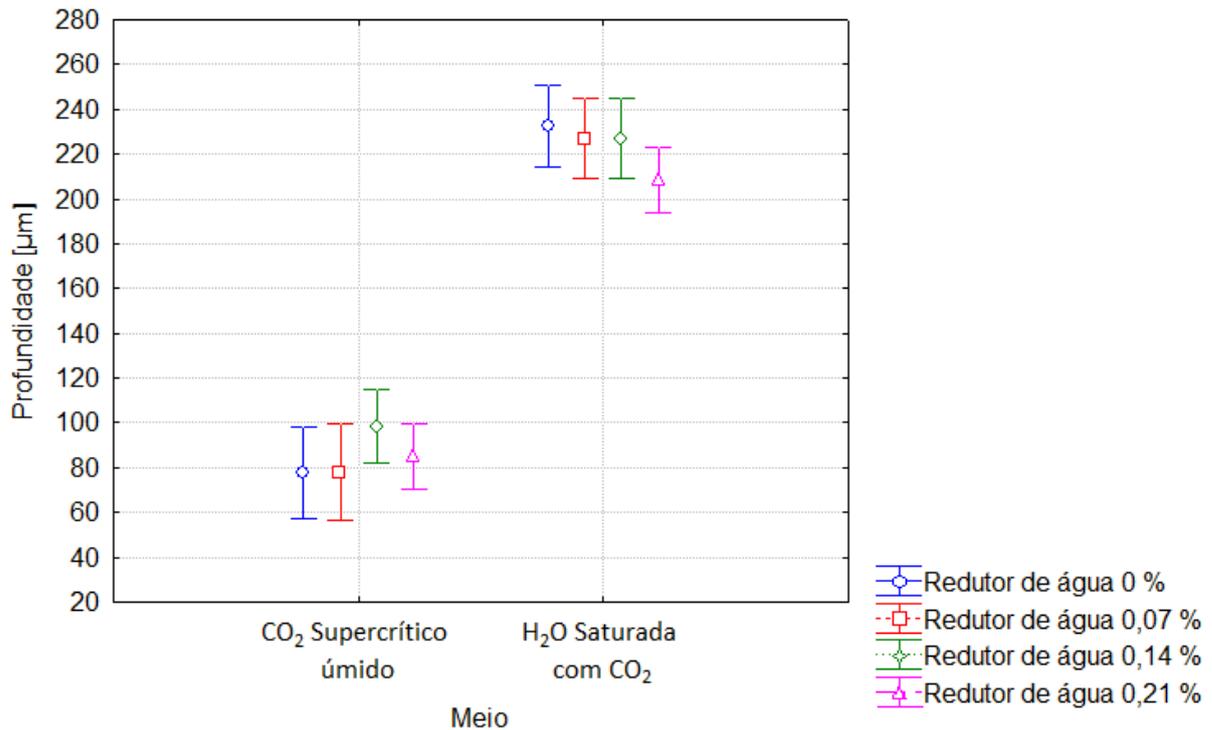


Figura 5.40: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica no ataque ácido em presença de CO₂.

Este incremento da resistência ao ataque químico na presença de CO₂ se dá pela combinação de sílica ativa e do aditivo desincorporador de ar que teria minimizado a formação de bolhas e vazios que foram observados nas misturas somente com aditivo redutor de água, gerando compostos mais densos. Nas imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura se observou, nas pastas com a incorporação de 20% de sílica (a/c 0,44) (Figura 5.41 (a)), uma estrutura com uma maior quantidade de vazios que possibilitam deslocamento do CO₂ com maior velocidade.

Já a redução da quantidade de água (a/c 0,25) e o emprego de aditivo redutor de água no teor de 0,21% gerou estruturas ainda mais densas (Figura 5.41 (b)). Quando se incorporou sílica ativa no teor de 20%, foi observada uma microestrutura com uma quantidade ainda menor de vazios (Figura 5.41 (c)).

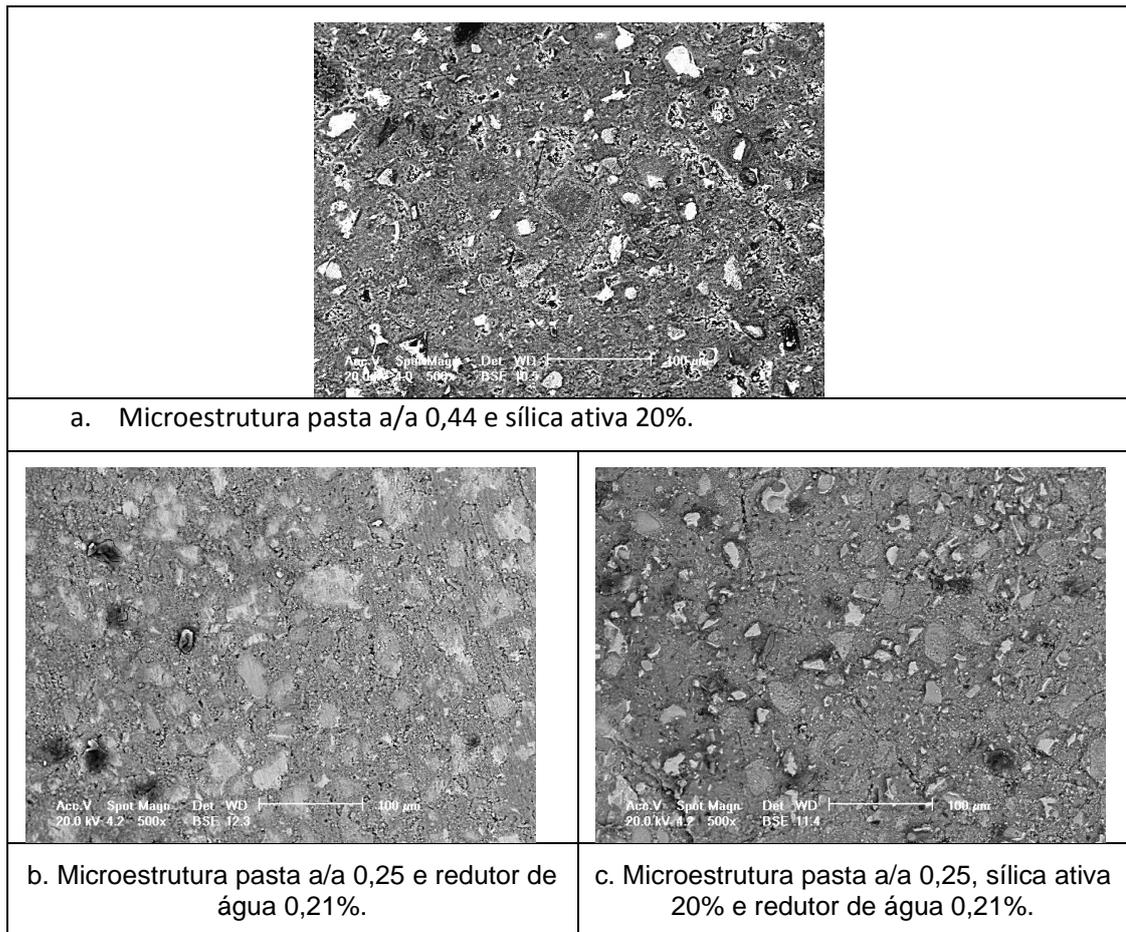


Figura 5.41: Imagem de MEV da microestrutura de pastas com relação a/a com a presença de aditivos redutores de água e sílica ativa

Focando apenas na influência física da difusão, microestruturas mais densas dificultam o transporte do CO_2 supercrítico pelo interior da pasta endurecida (fator físico). Desta maneira a velocidade de degradação desenvolvida em compostos mais densos é menor.

Entretanto, através dos resultados dos experimentos conduzidos, notou-se que para teores de sílica de 10% e 15%, existiu uma redução na velocidade de degradação, entretanto estas continuaram maiores do que as observadas em pastas com mesma relação água/aglomerante. Nesta faixa de dosagem, a influência da redução de alcalinidade do meio, devido à reação pozolânica da hidratação da sílica, e a redução da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fator químico) foi maior do que o refinamento dos poros e vazios da matriz (fator físico).

Já em dosagens maiores (20% de sílica), a influência da densidade da microestrutura (fator físico) tornou-se mais significativa do que as mudanças

químicas provocadas, desenvolvendo, assim, resistências ao ataque químico mais elevadas, inclusive na superfície do corpo de prova (Figura 5.42). Dessa forma, mesmo com a redução da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na pasta, o incremento da densidade e o refinamento dos poros dificultou a entrada do CO_2 e água no interior do composto cimentício, aumentando, assim, a resistência à degradação.

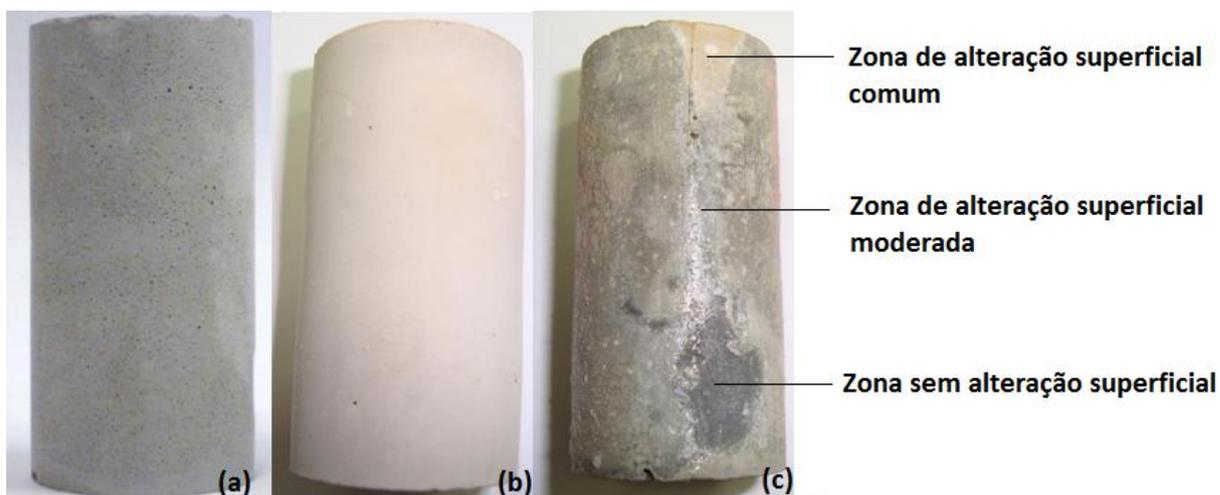


Figura 5.42: Superfícies dos Corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, no meio CO_2 Supercrítico úmido: (a) a/a 0,44 antes de ser submetido ao ensaio (b) a/a 0,44 e 20% Sílica ativa e (c) a/a 0,25, 1,00% de Desincorporador de ar e 0,21% de redutor de água.

Os corpos de prova com relação a/a 0,25 e todos os aditivos incorporados em conjunto apresentam cristais de carbonato de cálcio na sua superfície após o ensaio de carbonatação. Conforme observa-se na Figura 5.43, no meio CO_2 Supercrítico úmido que existe uma maior precipitação de cristais amorfos na região do EDS 1, enquanto a na região do EDS 1 existe um acúmulo menor, devido a maior quantidade de íons de Si mostrados no espectro do EDS.

Já no meio água saturada com CO_2 , observa-se uma maior quantidade de cristais precipitados e com forma cúbica mais definida. Como neste ambiente a pasta de cimento tende a sofrer uma maior degradação devido ao ataque ácido, existe uma taxa mais elevada de dissolução do carbonato de cálcio, liberando na solução íons de Ca^{2+} , resultando na formação de uma camada mais espessa de precipitados cristalinos (LÓPEZ-PERIAGO *et al.*, 2010 e DOMINGOS *et al.*, 2006). Entretanto, como a mistura tem uma resistência elevada ao ataque químico do CO_2 , não libera quantidades suficientes para a deposição e formação de uma camada amorfa como a observada nos casos anteriores.

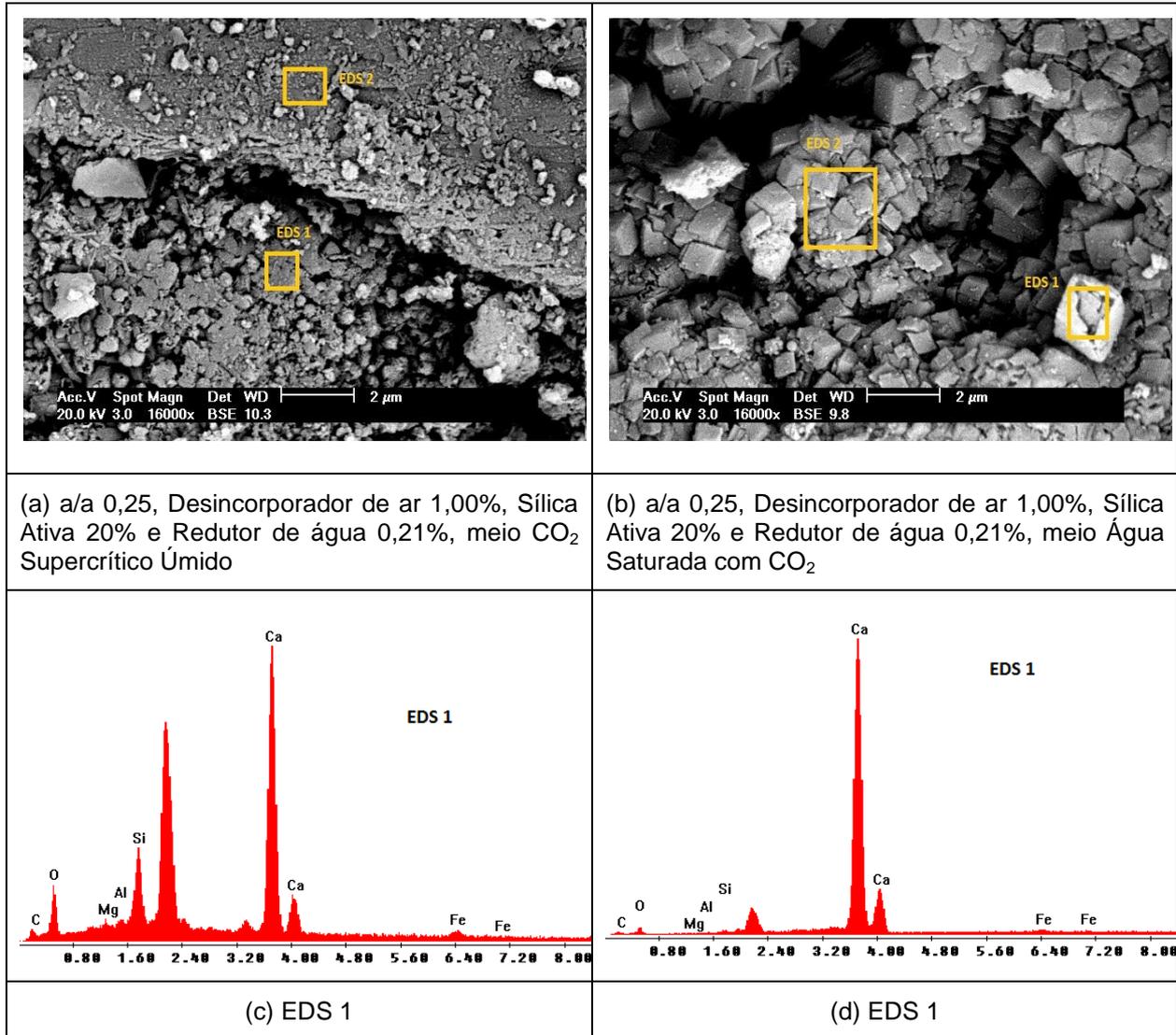


Figura 5.43: Imagem de MEV e EDS dos precipitados formados em pasta com a/a 0,25, Desincorporador de ar 1,00%, Sílica Ativa 20% e Redutor de água 0,21%.

Ao se empregar a relação a/a 0,25, não existe garantia que todas as partículas de cimentos serão hidratadas. Desta maneira, para reduzir a probabilidade da presença de grãos anidros (apesar de grãos não hidratados não apresentarem um problema, visto que, desta maneira, funcionam como agregados de dimensões pequenas), testou-se o emprego da melhor dosagem de aditivos, composto por 1% de desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e a quantidade de redutor de água necessária para que a para que a mistura atingisse o espalhamento semelhante a pasta padrão, com relação a/a 0,30.

Na Figura 5.44, observam-se os perfis dos corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação por 7 dias nos meios CO₂ supercrítico e água saturada de

CO₂ supercrítico. Na Tabela 5.18 foram representadas as medidas da zona de degradação, determinadas através de microscópio óptico e software de análise de imagens.

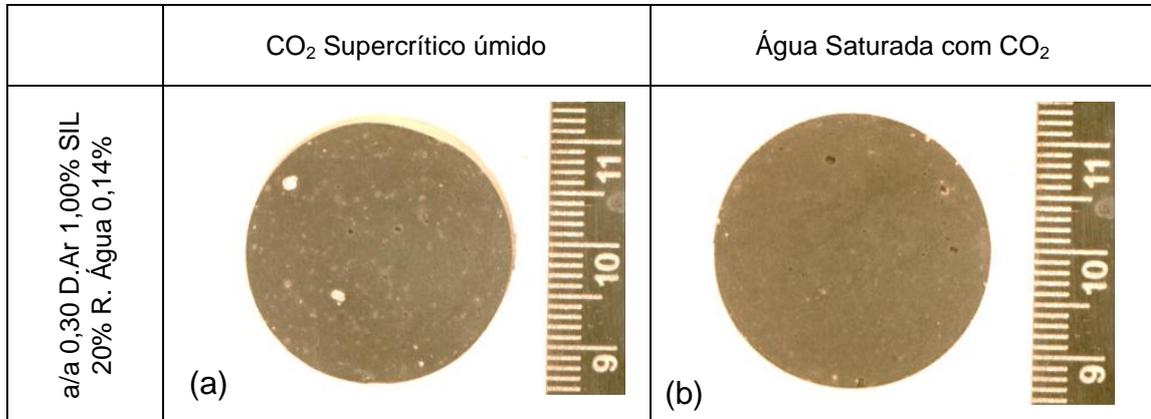


Figura 5.44: Pastas de cimento com a/a 0,30, 1% de desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e 0,14% de redutor de água.

Tabela 5.18: Medidas camadas de degradação das pastas com relação a/a 0,25 e 0,30 com aditivos empregados em conjunto ou puras

Mistura	Profundidade média da camada alterada quimicamente [μm]					
	CO ₂ Supercrítico Úmido			Água saturada com CO ₂		
	Média	D. Padrão	CV (%)	Média	D. Padrão	CV (%)
a/a 0,44	766	375	48,96	1.504	495	32,91
a/a 0,30	131	29	22,14	315	169	53,65
a/a 0,25;D.AR 1,00%; SIL 20%; R.H ₂ O 0,21%	70	22	31,43	180	17	9,44
a/a 0,30; D.AR 1,00%; SIL 20%; R.H ₂ O 0,14%	106	22	20,75	257	55	21,40

A pasta com relação a/a 0,30%, 1% de desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e 0,14% de redutor de água apresentou desempenho muito mais elevado do que a pasta padrão, independente do meio. Para CO₂ supercrítico úmido, foi observada uma zona de degradação 86,13% menor do que a desenvolvida em pastas com relação a/a 0,44. Já para água saturada com CO₂ supercrítico, a resistência ao ataque ácido foi 82,94% maior.

Através da comparação do desempenho desta pasta aditivada com misturas com a mesma relação água/aglomerante sem aditivos, foi verificado um acréscimo na resistência ao ataque ácido de 19,11% para o meio CO₂ supercrítico úmido. A zona de degradação, para o meio água saturada com CO₂ supercrítico, apresentou reduções de 18,59% na espessura média da zona de degradação.

Segundo a ANOVA (Tabela 5.19), pode-se afirmar que a incorporação dos 3 aditivos e relação a/a 0,30 em conjunto resultou em melhorias significativas na resistência à degradação quando se comparou com o desempenho da pasta referência (a/c 0,44) e a de mesma relação a/a sem aditivos. Também nota-se que o meio influencia de maneira significativa no desempenho do composto. Entretanto, quando se compara a influência da interação do meio com o teor de aditivo redutor de água, não gera diferenças significativas na resistência ao ataque ácido provocado pela presença de CO₂ (Figura 5.45).

Tabela 5.19: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à carbonatação de pastas com a/a 0,30.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	42984224	42984224	3156,70	0,000000	
Meio	1	8046504	8046504	590,92	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	246504	82169	6,034	0,000459	Sim
Meio* Aditivo Redutor de Água	3	110215	36738	2,698	0,044823	Não
Erro	797	10852576	13617			

Quando se comparou o desempenho das pastas aditivadas com relações água/aglomerante 0,25 e 0,30, observou-se que a mistura com menor quantidade de água apresentou melhor desempenho frente à degradação provocada pelo CO₂ nos dois meios. Segundo a análise de variância (Tabela 5.20), pode-se afirmar que a incorporação dos 3 aditivos em conjunto resultou em melhorias significativas na

resistência ao ataque ácido em comparação com a pasta de referência (a/c 0,44) e das mistura com mesma relação a/a sem o emprego dos aditivos. Também observa-se que o meio tem influência significativa na taxa de degradação e no desempenho do composto cimentício.

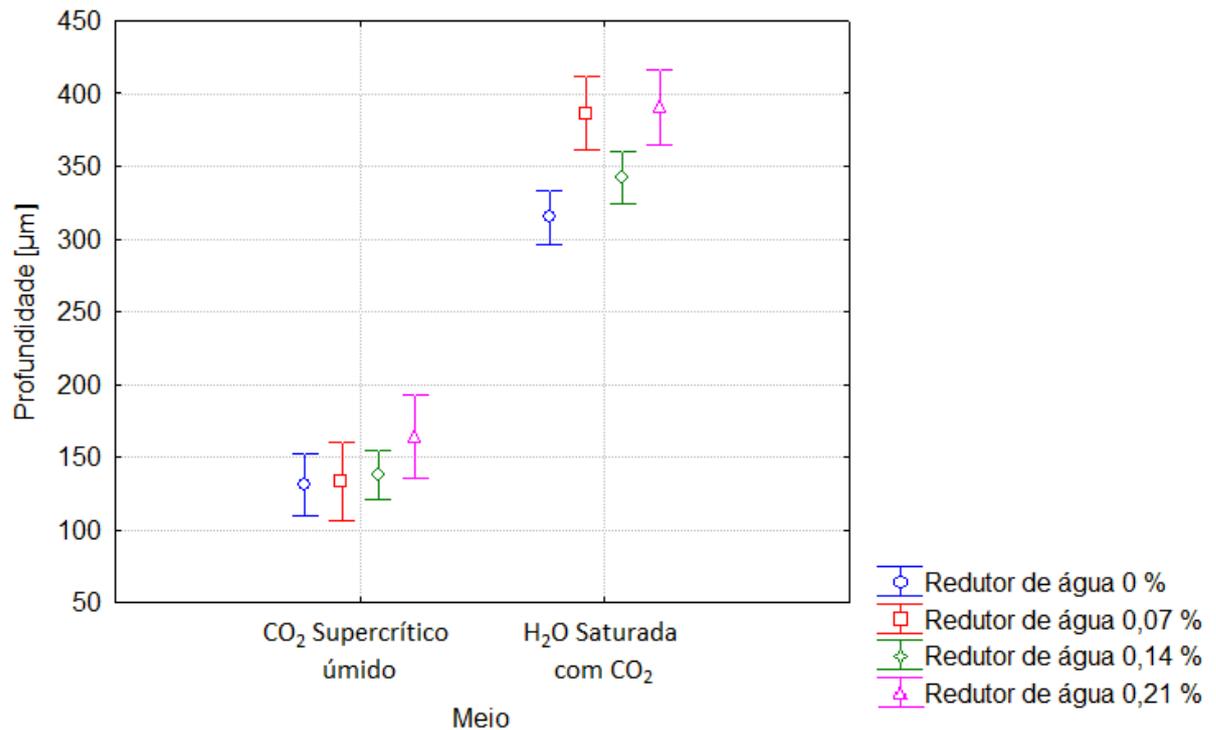


Figura 5.45: Influência da interação do meio e do teor de incorporação de aditivo redutor de água na resistência de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica no ataque ácido em presença de CO₂.

O emprego de todos os aditivos, assim como a redução da relação a/a influenciaram, de maneira significativa, para que a pasta atingisse uma resistência à degradação química superior a pasta padrão e as pastas com mesma quantidade de água. Entretanto quando se compara a profundidade da camada de degradação das misturas com os aditivos empregados em conjunto com relação a/a 0,25 e 0,30, estas não apresentam diferenças significativas, apesar da pasta com menos água obter um desempenho melhor.

Tabela 5.20: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar, sílica ativa e aditivo redutor de água na resistência à carbonatação

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	13052846	13052846	1729,539	0,000000	
Relação a/a	1	338167	338167	44,808	0,000000	Sim
Meio	1	2922531	2922531	387,244	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	2	161692	80846	10,712	0,000028	Sim
Erro	525	3962179	7547			

Em relação aos cristais formados após o ensaio de carbonatação, os corpos de prova moldados com pastas com relação a/a 0,30, 1% de aditivo desincorporador de ar, 20% de sílica e 0,14% de redutor de água apresentam, para o meio de degradação com CO₂ supercrítico úmido a precipitações de carbonatos de cálcio com morfologia lamelar e massas de precipitados amorfas. Em água saturada com CO₂, os precipitados tem dimensões menores; entretanto, pela quantidade maior de partículas formadas, são mais compactos, como pode-se observar na Figura 5.46.

Isto foi decorrente do maior afastamento provocado pela fase líquida e conseqüentemente da falta de preenchimento destes espaços pelos produtos de hidratação do material aglomerante, resultando em mais vazios, o que facilitou a migração dos íons nocivos através do interior da pasta.

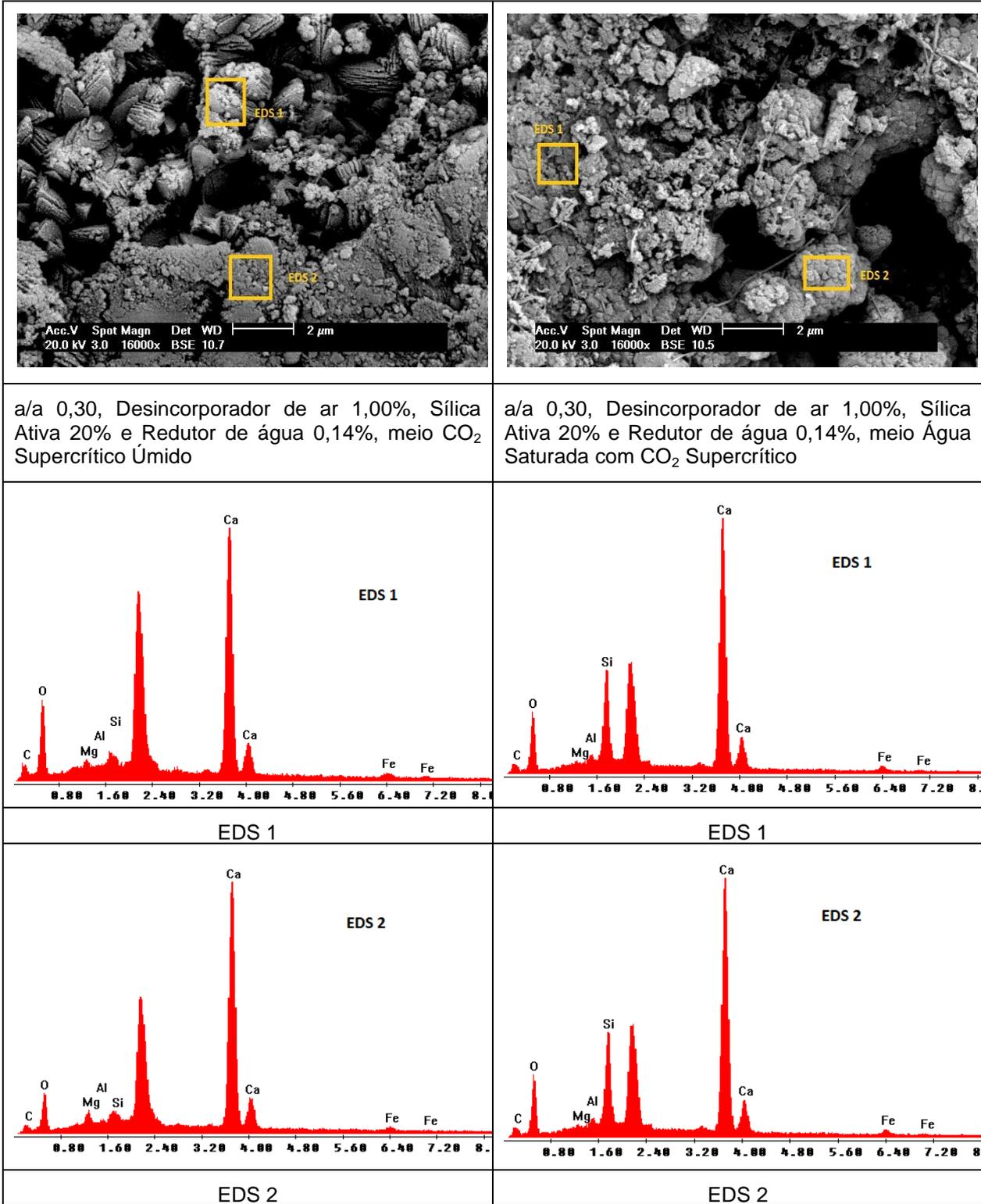


Figura 5.46: Cristais formados em pasta com a/a 0,30, Desincorporador de ar 1,00%, Sílica Ativa 20% e Redutor de água 0,14%.

5.3. Resistência à compressão

Serão apresentados nesse item as principais considerações relacionadas com as variáveis que influenciam na resistência das pastas quando submetidas às condições de degradação.

5.3.1. Relação água/aglomerante

Na Figura 5.53 apresenta-se os resultados do ensaio de compressão simples das pastas de cimento com relação água/aglomerante de 0,44 a 0,25, não submetidos ao ensaio de carbonatação, nas idades de 3, 7 e 28 dias.

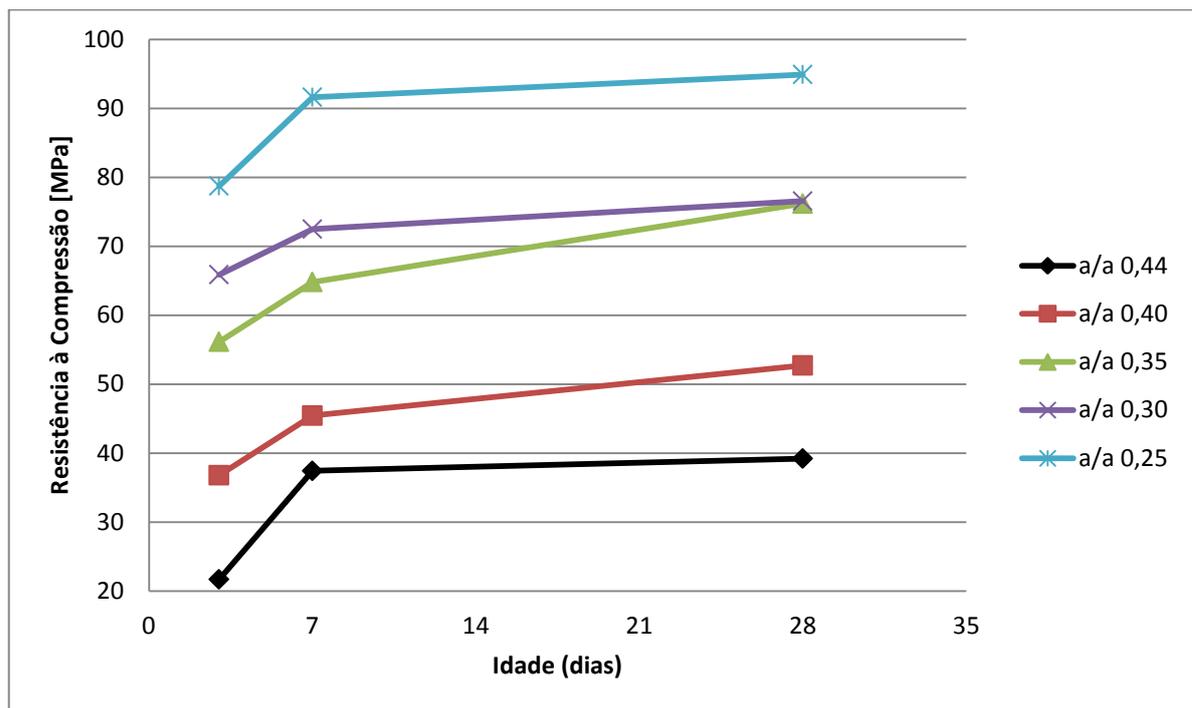


Figura 5.47: Evolução das resistências ao longo do tempo em função da relação a/a.

Conforme esperado, todas as pastas apresentaram a mesma tendência de crescimento da resistência à compressão em relação ao tempo. Os menores valores foram observados nas primeiras idades, enquanto as resistências não variaram de maneira significativa entre 7 e 28 dias.

Ao se reduzir a quantidade de água da mistura, obtém-se resistências maiores. Na idade de 3 dias, as pastas com relação a/a 0,40; 0,35; 0,30 e 0,25 desenvolveram um incremento de variando de 69,59% a 262,99% nesta propriedade.

Aos 7 dias, pastas com relação a/a de 0,40 resultaram em resistências cerca de 21,41% maiores do que as observadas na pasta referência (a/a 0,44). Já pastas com relação 0,35; 0,30 e 0,25 desenvolveram valores 21,41%; 73,21% e 144,82%.

A resistência à compressão, aos 28 dias, teve um incremento de 34,42% em pastas com a/a 0,40. O emprego de pastas com relação a/a 0,35 leva a resistências 94,26% maior, enquanto a/a 0,30 alcança um desempenho de 95,22% mais elevado. Já misturas com menos água (a/a 0,25) desenvolveram um incremento de resistência de 142,03%.

A análise de variância dos resultados de todas as pastas com relações a/a variando de 0,44 a 0,25, obtidos no ensaio de compressão simples, mostra (Tabela 5.21) que a quantidade de água tem influência significativa na resistência à compressão das pastas com relações a/a de 0,44 a 0,25 (Figura 5.48). Outro fator que tem grande influência no desenvolvimento da capacidade de suportar as solicitações externas é a idade (Figura 5.48).

Tabela 5.21: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar, sílica ativa e aditivo redutor de água na resistência à carbonatação

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	165809,3	165809,3	20052,83	0,000000	
Relação a/a	4	17460,5	4365,1	527,91	0,000000	Sim
Idade	2	1996,0	998,0	120,69	0,000000	Sim
Relação a/a*Idade	8	160,3	20,0	2,42	0,037674	Não
Erro	30	248,1	8,3			

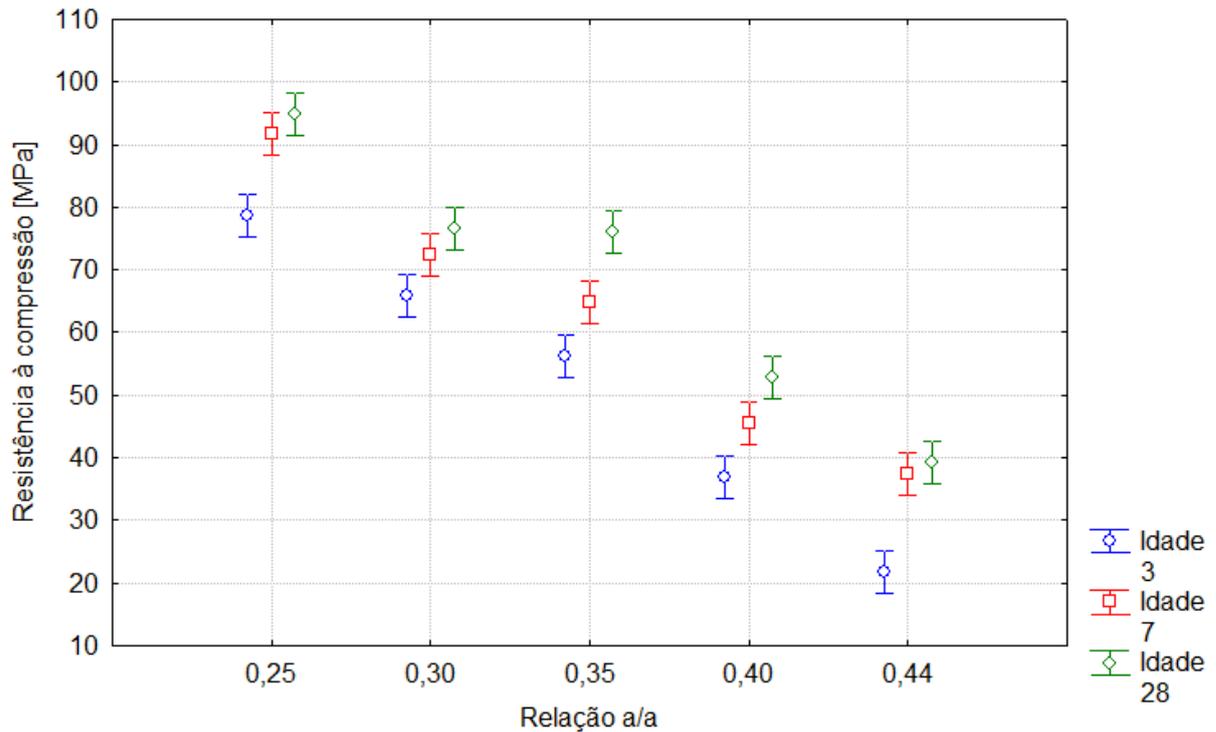


Figura 5.48: Influência da interação da relação água cimento e da idade na resistência à compressão.

A redução da quantidade de água empregada foi determinante para o aumento da resistência à compressão. Quanto menor a relação a/a na mistura, menor foi a distância entre os grãos de cimento. Desta maneira existe uma ligação e um intertravamento mais eficiente entre os produtos resultantes da hidratação. Essa proximidade resulta em menores espaços para que os compostos formados preencham, resultando assim em uma microestrutura mais densa.

O incremento da resistência à compressão também está intimamente ligado com a idade. Segundo TAYLOR (1990), durante o passar do tempo, os componentes do cimento anidro (principalmente o C_3S e o C_2S) reagem com a água e formam novos compostos hidratados. Estes novos compostos são responsáveis pelo incremento da resistência a compressão devido a interações mais fortes.

5.3.2. Aditivo redutor de água

A Figura 5.49 apresenta os resultados do ensaio de compressão simples das pasta de cimento com relação água/aglomerante 0,35 com a incorporação de aditivo redutor de água nos teores estudados. Esta propriedade mecânica foi verificada em corpos de prova íntegros, não submetidos aos ensaio de carbonatação, nas idades de 3, 7 e 28 dias.

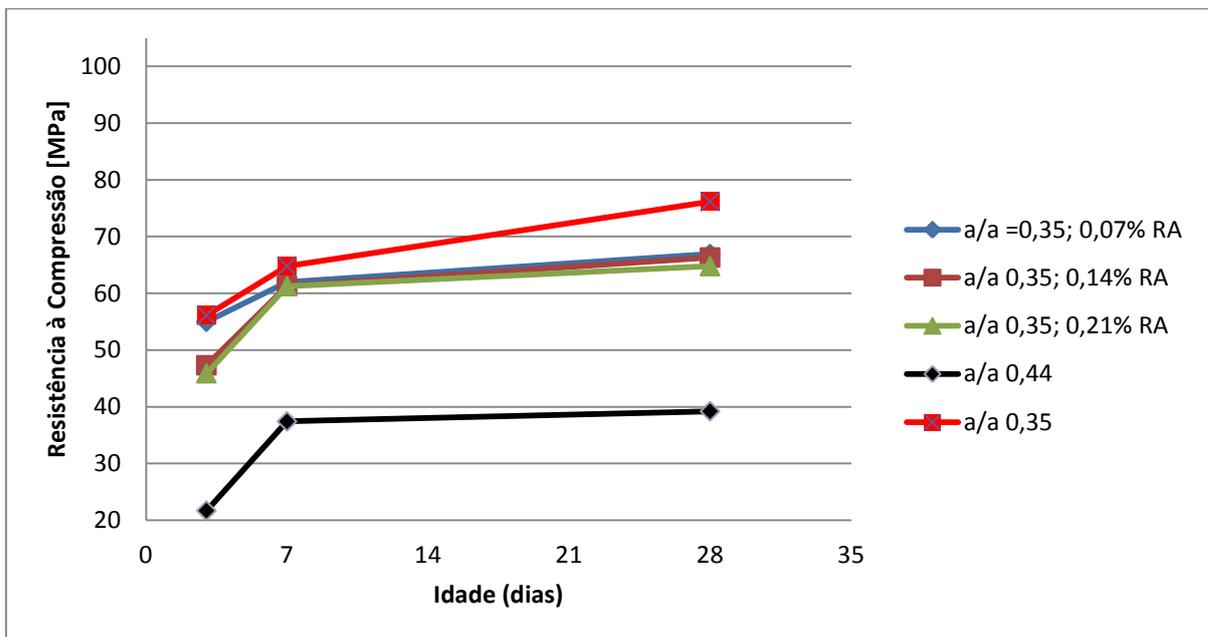


Figura 5.49: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,35) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água.

Nas misturas com 0,07%, 0,14% e 0,21% de aditivo redutor de água, aos 3 dias de idade, apresentaram resistência à compressão 153,53%; 118,17% e 111,65% mais elevadas do que a pasta referência (a/a 0,44) devido a redução da quantidade de água da mistura. Como o passar do tempo, aos 7 dias, essas resistências aumentaram 65,56% (teor 0,07%); 63,84% (teor 0,14%) e 63,75% (teor 0,21%). Em idades mais avançadas, 28 dias, essa propriedade mecânica teve um incremento de 70,69% (teor 0,07%), 69,17% (teor 0,14%) e 65,30% (teor 0,21%).

A incorporação do aditivo redutor de água influenciou de maneira negativa no desenvolvimento da resistência. Quando se comparou os valores da propriedade das pastas aditivadas com os valores de desempenho de pastas com relação

água/aglomerante 0,35, notou-se que de modo geral existiu uma redução na resistência à compressão. Aos 3 dias, pastas com 0,07%, 0,14% e 0,21% apresentaram um decréscimo de 2,05%; 15,72% e 18,23%, respectivamente.

Aos 7 dias, a diferença entre as resistências reduziram 4,42% para o menor teor, 5,41% para as quantidades intermediárias de aditivo e 5,46% para as misturas com mais redutor de água. As resistências desenvolvidas após 28 dias de cura, em misturas com 0,07%, 0,14% e 0,21% foram 12,14%; 12,91% e 14,94% menores do que as resistências desenvolvidas na pasta com relação água/cimento 0,35.

Diferente do observado nas pastas com relação água/aglomerante 0,35, a redução da relação a/a para 0,30 e a incorporação dos aditivos resultou em um incremento na resistência à compressão, nas idades avaliadas. Na Figura 5.50 observa-se esta variação ao longo do tempo.

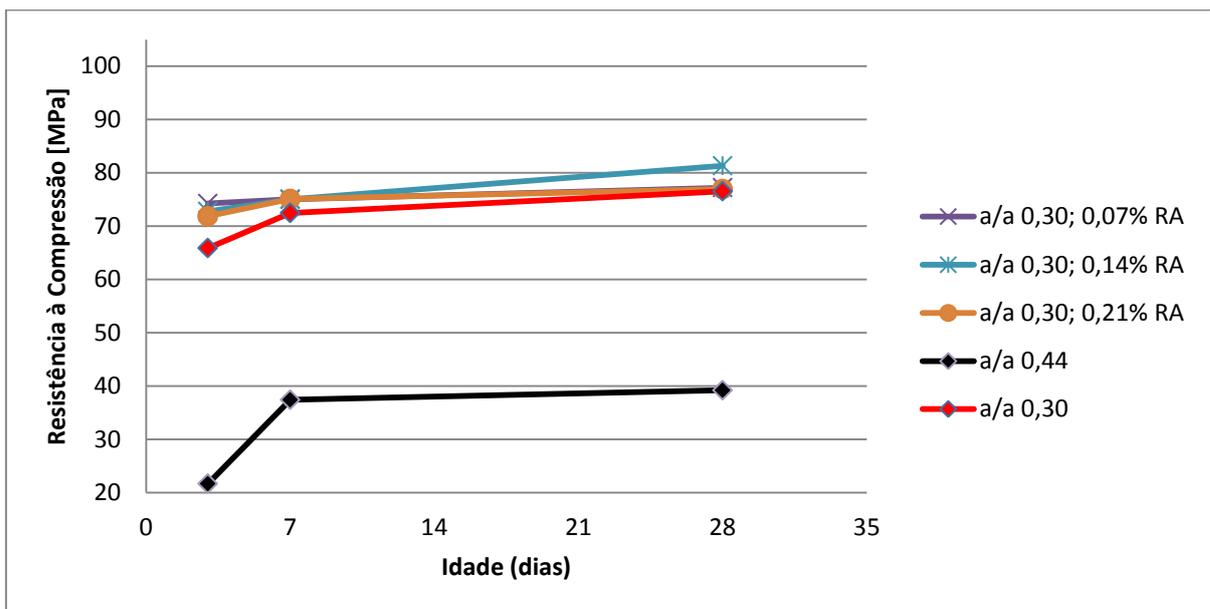


Figura 5.50: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,30) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água.

Quando se comparou com as resistências determinadas nos ensaios de compressão simples, realizados em corpos de prova com pastas com relação água/aglomerante 0,30, as misturas com teor 0,07% de aditivo, na idade inicial ocorreu um acréscimo de 12,69% quando se comparou com os valores obtidos na pasta padrão. Aos 7 dias o aumento foi de 3,54% enquanto, aos 28 dias a resistência foi de 0,87% maior.

A incorporação de 0,14% de redutor de água resultou em resistências 10,43% maiores aos 3 dias de idade. Elevações de 3,52% foram observadas aos 7 dias de idade enquanto, aos 28 dias, a resistência elevou em 1,89%.

A pasta com a adição de 0,21% de aditivo redutor de água apresentou resistência 9,04% maiores do que as obtidas na pasta de cimento com relação 0,30 sem aditivos. Após 7 dias, a mistura passou a resistir uma sollicitação 3,60% maior e 0,57% a mais aos 28 dias.

A redução da quantidade de água de amassamento na mistura resultou em pastas com uma maior resistência à compressão. Na Figura 5.51, observou-se a variação da capacidade de suportar essas sollicitações, ao longo do tempo, das pastas de relação água/aglomerante 0,25 e os 3 teores de aditivo testados neste trabalho.

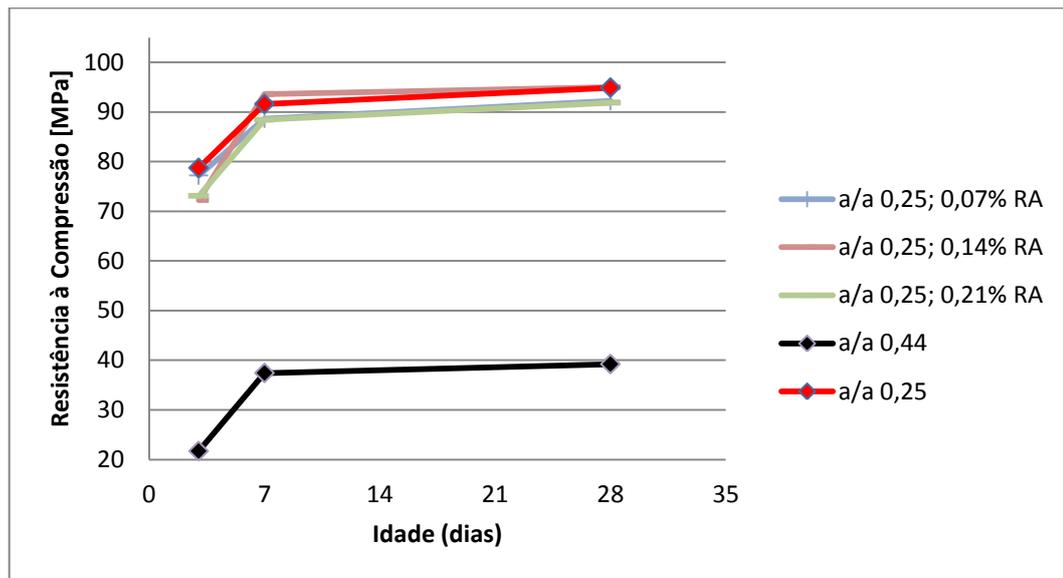


Figura 5.51: Variação da resistência à compressão de pastas de cimento (a/a 0,25) ao longo do tempo em função do teor de aditivo redutor de água.

A pasta com relação água/aglomerante 0,25 e 0,07% de redutor de água, quando comparada à mistura padrão (a/a 0,44) apresentou, aos 3 dias, uma resistência 255,97% maior. Aos 7 dias, o tempo de cura resultou em um incremento de 136,9% na capacidade de resistir sollicitações de compressão 136,90%. Após 28 dias, a pasta obteve resistência 135,21% mais elevada.

Com o teor de 0,14% de aditivo redutor de água, aos 3 dias desenvolveu uma resistência à compressão 240,81% maior do que a pasta referência, na mesma idade. Aos 7 dias, obteve-se solicitações 136,82% mais elevadas, enquanto aos 28 dias, este incremento foi de 133,72%.

Nas pastas com 0,21% de aditivo redutor de água, foi observada uma resistência média de 237,06% mais elevadas aos 3 dias. Aos 14 dias, essas resistências são 136,30% maiores e aos 28 dias, 134,26% mais do que as obtidas na pasta referência (a/a 0,44).

A incorporação do aditivo redutor de água, em pastas de cimento em relação água/aglomerante 0,25 proporcionou uma pequena redução na resistência à compressão. Uma mistura com teor de 0,07% apresentou uma redução de 1,93% aos 3 dias, 3,24% aos 7 dias e 2,82% aos 28 dias, quando se comparou com os valores medidos em pasta com relação a/a 0,25 sem a incorporação de aditivos.

A pasta com teor de 0,14% desenvolveu resistências 6,11% menores aos 3 dias, 3,27% aos 7 dias e 3,44% aos 28 dias. Já os ensaios das misturas com 0,21% de aditivo redutor de água, mostraram uma redução na propriedade de 7,14% aos 3 dias, 3,48% aos 7 dias e 3,21% aos 28 dias.

Comparando as resistências à compressão obtidas nas pastas com diferentes relações água/aglomerante (0,35; 0,30 e 0,25) e a incorporação de aditivos redutores de água (0,07%, 0,14% e 0,21%) obteve-se a ANOVA representada na Tabela 5.22. Como pode ser observada, tanto a quantidade de água empregada na confecção do composto cimentício quanto a idade são fatores significativos para as alterações observadas nos resultados do ensaio de compressão simples. Entretanto, apesar da pasta com baixo teor de aditivo, independente da relação a/a obter uma menor variação na resistência à compressão, pode-se afirmar que a incorporação de aditivo redutor de água, independentemente da relação a/a empregada, não tem influência significativa no desenvolvimento da resistência.

Analisando a interação entre relação a/a, Idade e Aditivo Redutor de Água (Figura 5.52), nota-se que para a pasta de relação a/a 0,25, sem a incorporação de aditivo, a resistência aos 7 e aos 28 dias não são diferentes estatisticamente com 95% de confiança; já na mistura com a/a 0,30, nenhuma idade apresenta diferença

significativa na propriedade mecânica analisada. O composto cimentício com a/a 0,35 apresenta diferença significativa nas 3 idades estudadas.

Tabela 5.22: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água em pastas com relação a/a 0,25; 0,30 e 0,35 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância –	Significante
Constante	1	582463,0	582463,0	43232,07	0,000000	
Relação a/a	2	11271,6	5635,8	418,31	0,000000	Sim
Idade	2	3246,0	1623,0	120,47	0,000000	Sim
Aditivo R. de Água	3	192,5	64,2	4,76	0,004378	Não
Relação a/a*Idade	4	705,4	176,4	13,09	0,000000	Sim
Relação a/a* Aditivo Redutor de Água	6	322,6	53,8	3,99	0,001670	Não
Idade* Aditivo Redutor de Água	6	104,0	17,3	1,29	0,274623	Não
Relação a/a*Idade* Aditivo Redutor de Água	12	57,0	4,8	0,35	0,975250	Não
Erro	72	970,1	13,5			

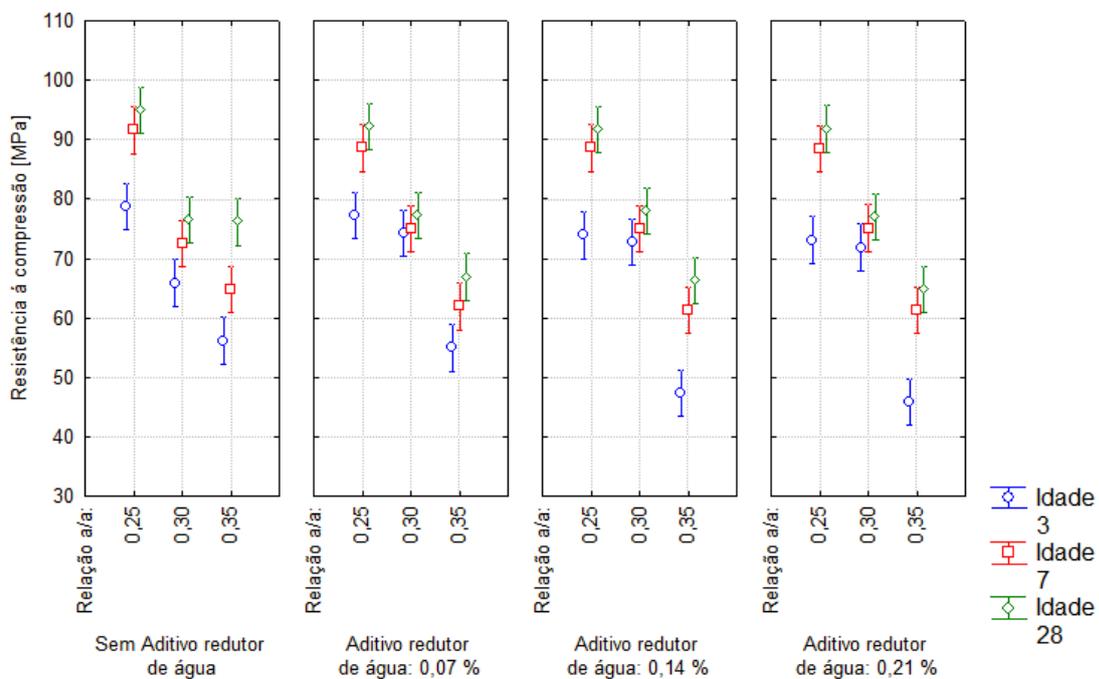


Figura 5.52: Influência da interação entre relação a/a, idade e o teor de aditivo redutor de água na resistência mecânica de pastas com relação a/a 0,25; 0,30 e 0,35 e aditivos redutores de água.

Como a resistência é dada pelo intertravamento da rede formada pelos produtos da hidratação, quanto maior a quantidade de água na mistura, maior será a distância entre os grãos de cimento. Este fator prejudica a união desses produtos e conseqüentemente gera uma quantidade maior de vazios (HEWLLET,2001).

NEWMAN *et al* (2003), MEHTA e MONTEIRO (1994) e NEVILLE (1997) afirmam que com a redução da relação água/aglomerante reduz a distância entre os grãos de cimento (Figura 5.53). Desta maneira uma menor formação de produtos é necessária para que os espaços intergranulares sejam preenchidos e a probabilidade da ocorrência de vazios é menor. Isto leva a maiores resistências iniciais. As reações da hidratação continuam, ao longo do tempo, e mais produtos de hidratados são formados, resultando em estruturas ainda mais densas e com redes capilares mais refinadas.

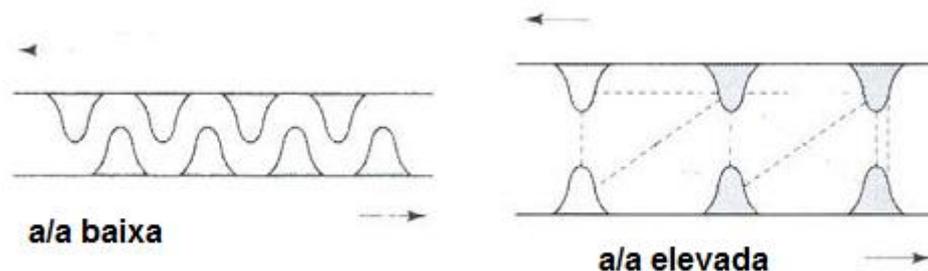


Figura 5.53: Relação entre espaço inter-granular e quantidade de água de mistura (HEWLLETT,2001).

Independente da relação água/aglomerante, a incorporação do aditivo redutor de água levou a uma redução da resistência à compressão. Isto se justificou pela quantidade de água disponível na mistura, pelo aumento da viscosidade da mistura e pela incorporação de ar (AÏTCIN, 2000; MEHTA e MONTEIRO, 1994; RIXON & MAILVAGANAM, 1999, YAMADA *et al.*, 2000 e HASTENPFLUG, 2007).

Nos primeiros estágios da hidratação, os grãos de cimento tendem a se flocular e aprisionarem quantidades de água, reduzindo ainda mais a relação água/aglomerante. A incorporação do aditivo dificulta a aglomeração das partículas, provocando uma dispersão mais acentuada dos grãos de cimento, deixando disponível toda a quantidade de água para reagir com uma maior quantidade de

cimento (AÏTCIN, 2000; MEHTA e MONTEIRO, 1994; RIXON & MAILVAGANAM, 1999).

A incorporação do aditivo redutor de água levou a um incremento na viscosidade devido à sobreposição da rede de polímeros que proporcionam a dispersão entre os grãos de cimento (YAMADA *et al.*, 2000). Desta maneira a pasta, ao ser agitada durante a homogeneização tende, a incorporar ar, que permanece aprisionado durante a hidratação e endurecimento do composto (HASTENPFLUG, 2007).

Segundo os dados obtidos neste trabalho, para misturas com as relações água/aglomerante estudadas, quanto maior o teor do aditivo redutor de água, os efeitos anteriormente citados foram potencializados. Uma maior quantidade de aditivo aumentou a distância entre os grãos de cimento, elevou a quantidade e a dimensão dos vazios, visto que é necessária uma quantidade maior de produtos hidratados para o preenchimento de tais vazios. Na Figura 5.54 observa-se que a pasta com a/a 0,35 e aditivo redutor de água possui poros com maiores dimensões e em maior quantidade do que em pastas com a mesma quantidade de aditivo, entretanto com uma relação a/a 0,30. Como a resistência à compressão está intimamente correlacionada com a porosidade, maiores volumes de vazios tendem a uma resistência menor.

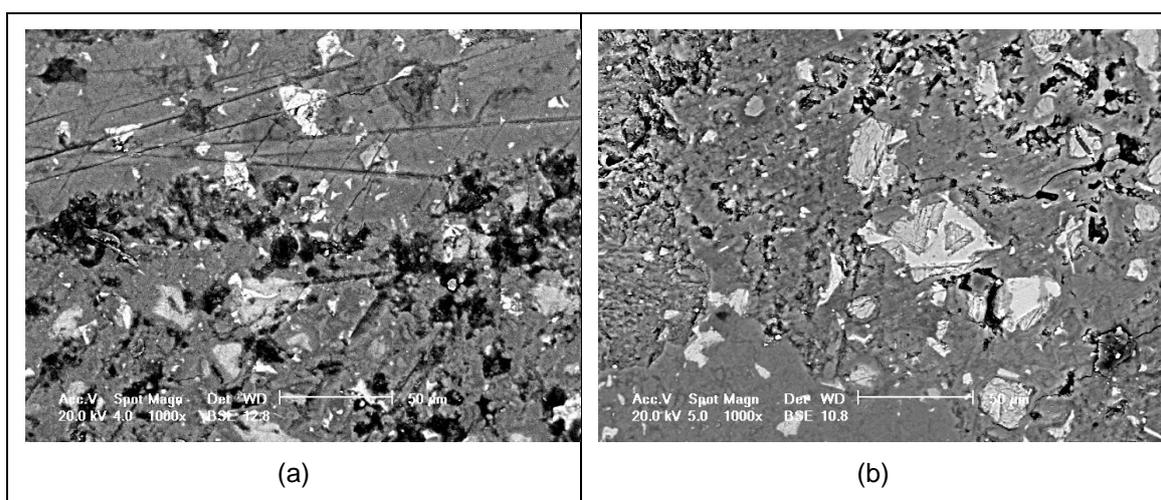


Figura 5.54: Porosidade: (a) Pasta a/a 0,35, redutor de água 0,21%; (b) Pasta a/a 0,30, redutor de água 0,21%.

Outro fator importante foi a alteração da microestrutura devido a incorporação do aditivo redutor de água na mistura. Segundo HEWLLETT (2001) a presença do aditivo influencia na formação da etringita e da portlandita.

Em misturas sem a presença do aditivo a etringita da microestrutura é de forma acicular e alongada. Entretanto, na presença do policarboxilato, a hidratação do cimento leva a formação de etringitas mais curtas e mais adensadas. Já a portlandita tem seu tamanho médio reduzido. Devido a estas alterações nas formas dos cristais, a resistência à compressão de pastas com a incorporação de redutores de água é reduzida (HEWLLETT, 2001).

5.3.3. Desincorporador de ar

Ao ser agitada pelo misturador, a pasta forma um redemoinho no interior do recipiente e aprisiona ar no seu interior. Esse ar incorporado acarreta na formação de vazios e da rede capilar com diâmetros maiores, no seu estado endurecido. A presença de vazios influencia negativamente na resistência à compressão.

Para minimizar esta incorporação de ar, foi adicionado na mistura o aditivo desincorporador de ar. A Figura 5.55 apresenta os resultados do ensaio de compressão simples das pastas de cimento com relação água aglomerante 0,44, com a incorporação dos teores de 0,50% e 1,00% dos aditivos, nas idades de 3, 7 e 28 dias.

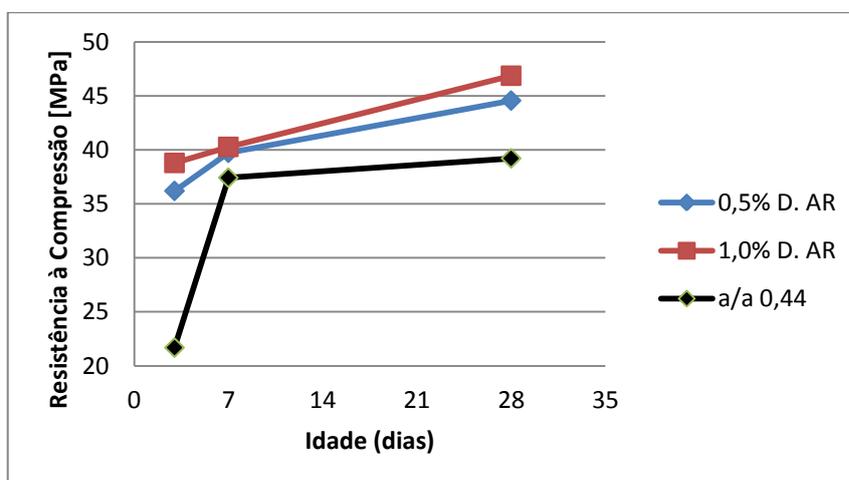


Figura 5.55: Resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,44 ao longo do tempo em função do teor de aditivo desincorporador de ar.

A redução de formação de bolhas provocada pela incorporação de 0,50% do aditivo desincorporador de ar influenciou para que os corpos de prova desenvolvessem uma resistência à compressão média 66,89% mais elevada aos 3 dias. Aos 7 e 28 dias, o incremento da resistência de 6,16% e 13,64%, respectivamente, quando se comparou com pasta referência.

A presença de 1,00% de aditivo desincorporador de ar influenciou o incremento de 78,83% na resistência à compressão aos 3 dias. Estas pastas suportaram solicitações 7,62% maiores aos 7 dias e 19,51% aos 28 dias.

Como também observar-se na Figura 5.55, a pasta com 1,00% de teor de aditivo desenvolveu as maiores resistências à compressão ao longo do tempo de cura. As maiores diferenças observadas foram aos 3 e 28 dias. Nas idades iniciais, microestruturas com menor quantidade de vazios tendem a resistir a uma solicitação mais elevada. Ao longo do tempo, os produtos de hidratação foram preenchendo esses vazios e conseqüentemente existiu um incremento na resistência à compressão.

Segundo a análise de variância (Tabela 5.23 e a Figura 5.56), pode-se afirmar que tanto a idade quanto a presença do aditivo desincorporador de ar influenciam de maneira significativa no desenvolvimento da resistência à compressão.

Tabela 5.23: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	39609,86	39609,86	5695,248	0,000000	
Idade	2	586,19	293,09	42,142	0,000000	Sim
Aditivo Desincorporador de ar	2	427,40	213,70	30,727	0,000002	Sim
Idade*Aditivo Desincorporador de ar	4	188,33	47,08	6,770	0,001653	Sim
Erro	18	125,19	6,95			

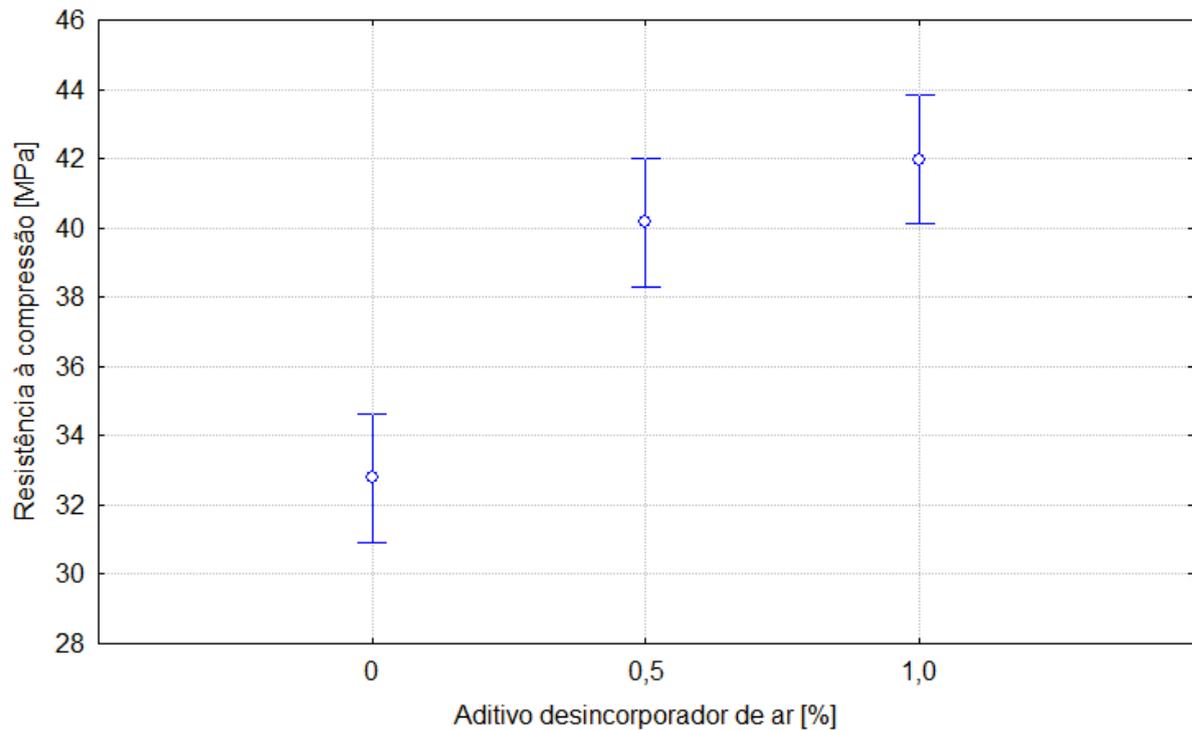


Figura 5.56: Influência do teor de aditivo desincorporador de ar na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44, sem e com a incorporação de aditivo desincorporador de ar.

5.3.4. Sílica ativa

A Figura 5.57 apresenta os resultados do ensaio de compressão simples das pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,44 e teores de sílica ativa de 10%, 15% e 20%, íntegros, não submetidos ao ensaio de carbonatação, nas idades de 3, 7 e 28 dias.

Em relação ao desempenho da pasta padrão (a/a 0,44), a incorporação de 10% de sílica ativa apresentou uma resistência à compressão 90,11% maior aos 3 dias. A resistência continuou se elevando com o passar do tempo, aos 7 dias, suportou uma sollicitação 11,36%, enquanto aos 28 dias a resistência observada foi 17,16% mais elevada.

Com a incorporação de 15% de sílica ativa, a resistência à compressão, aos 3 dias foi 94,47% maior do que as observadas na pasta padrão. Aos 7 dias, observou-

se um incremento de 27,79%, enquanto, aos 28 dias, essa resistência elevou em 22,35%.

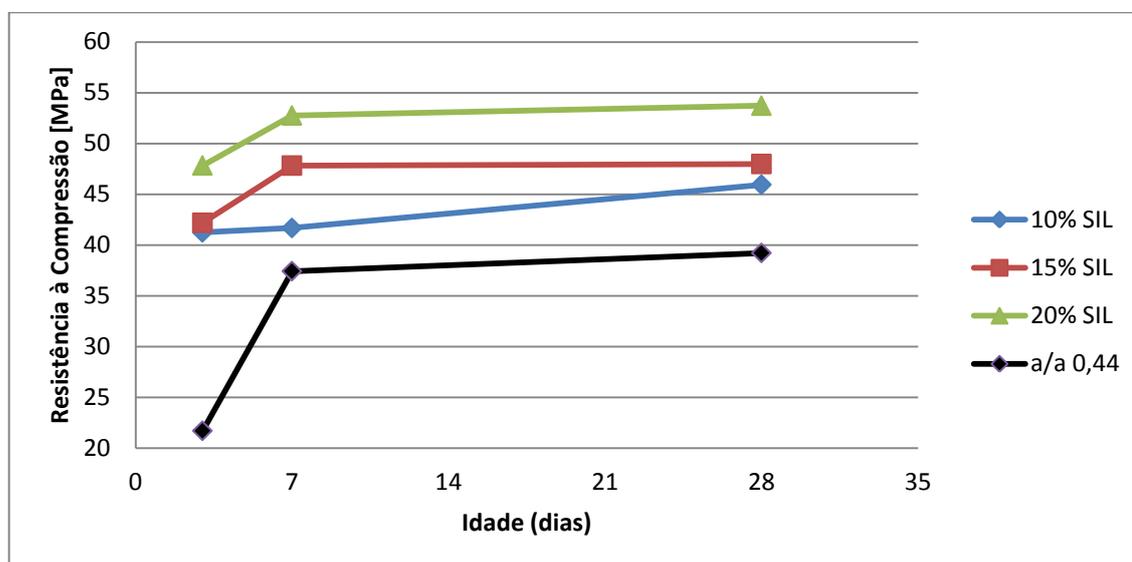


Figura 5.57: Evolução da Resistência ao longo do tempo para pastas com relação a/a 0,44 ao longo do tempo em função dos diferentes teores de sílica ativa.

A pasta com 20% de sílica em sua composição desenvolveu resistência à compressão 120,52% aos 3 dias. Aos 7 dias, esta propriedade apresentou um incremento de 40,98% e aos 28 dias, 37,00%.

Através da ANOVA (Tabela 5.24) pode-se afirmar que tanto a idade quanto a presença da sílica influenciam de maneira significativa no desenvolvimento da resistência das pastas de cimento.

Tabela 5.24: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significativo
Constante	1	67452,75	67452,75	6074,127	0,000000	
Idade	2	479,05	239,53	21,569	0,000004	Sim
Sílica	3	1658,89	552,96	49,794	0,000000	Sim
Idade* Sílica	6	244,64	40,77	3,672	0,009935	Sim
Erro	24	266,52	11,10			

A Figura 5.58 mostra que a incorporação de sílica ativa na mistura influencia na resistência à compressão. Entretanto o desempenho dos teores de 5 e 10% não apresentam diferenças significativas entre si. Somente as pastas com a incorporação de 20% de sílica, em relação a massa de cimento, apresentou influência determinante no desenvolvimento da resistência à compressão.

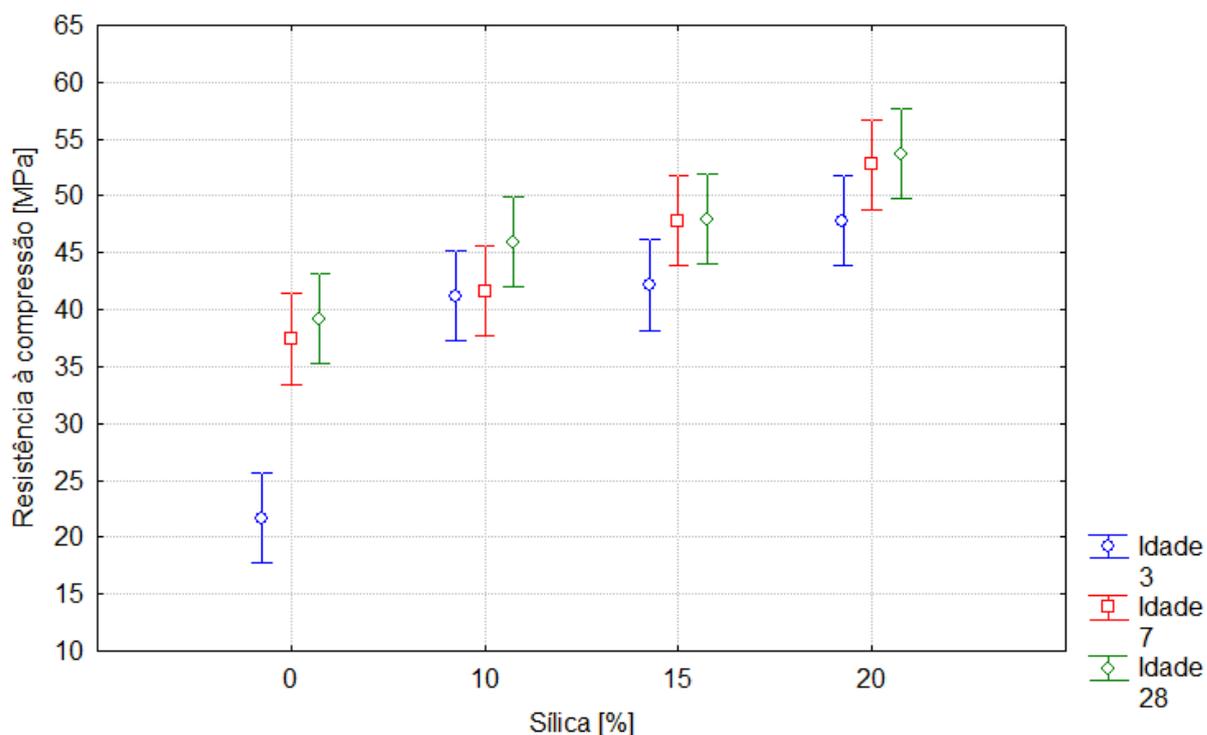


Figura 5.58: Influência da idade e do teor de sílica na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44, sem e com a incorporação de sílica ativa.

A incorporação da sílica ativa influenciou de maneira positiva a resistência à compressão. Este incremento deveu-se pelo efeito *microfiller* e as reações pozolânicas dos grãos da sílica.

O efeito *microfiller* ocorre pelo preenchimento dos vazios formados entre os grãos de cimento pela sílica que possui menor dimensão. Além do preenchimento ocorre a formação de C-S-H e a redução da quantidade de Ca(OH)_2 durante a hidratação dos aglomerantes (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1994, HELENE, 2000).

5.3.5. Aditivos empregados em conjunto

Verificou-se a influência da incorporação dos aditivos empregados em conjunto na resistência à compressão ao longo do tempo. Foram testadas pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,25 e 0,30, com aditivo desincorporador de ar no teor de 1%, 20% de sílica ativa e teor de aditivo redutor de água suficiente para que a pasta possuísse espalhamento no ensaio do *mini-slump* (cone de Kantro) igual a 130 mm \pm 10mm. Na Figura 5.59 foi representada as resistências médias destas pastas aditivadas e das misturas puras com mesma relação água/aglomerante.

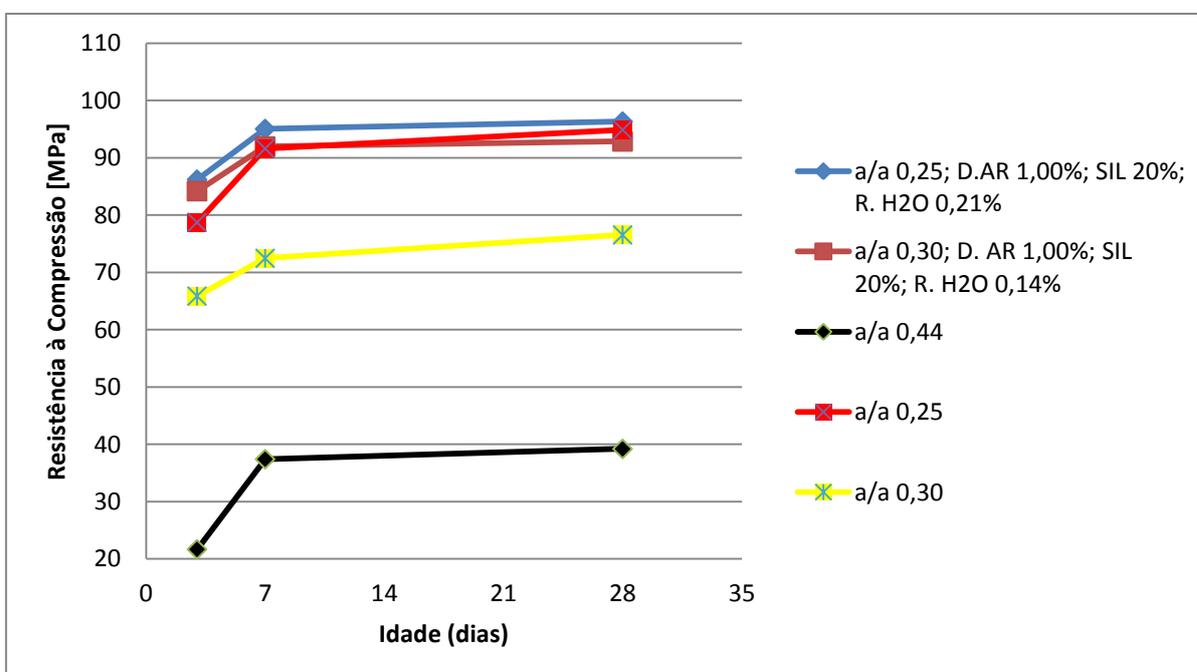


Figura 5.59: Variação das resistências à compressão, ao longo do tempo, de pastas de cimento com a/a 0,25 e 0,30 e aditivos empregados em conjunto.

Ao se comparar a resistência à compressão das pastas com relação água/aglomerante 0,25 e empregando os aditivos em conjunto, com a pasta referência (a/a 0,44), observou-se um incremento de 297,38%, aos 3 dias. Essa propriedade elevou-se em 153,99% aos 7 dias e 145,68% aos 28 dias.

Sabe-se que a presença de diversos aditivos em uma mistura gera interferência nas modificações provocadas por cada um dos aditivos. Pode-se

verificar a influência dessa sobreposição de substâncias através da comparação da resistência à compressão das pastas aditivadas com a da mistura com mesma relação água/aglomerante pura.

As pastas aditivadas apresentaram resistências à compressão um pouco superiores às observadas nas pastas puras. Aos 3 dias, o incremento foi de 9,48% enquanto aos 7 dias, os corpos de prova resistiram à solicitações 3,74% maiores. Aos 28 dias, a resistência foi 1,51% maior.

A análise de variância dos resultados do ensaio de compressão simples das pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação do aditivo redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa está representada na Tabela 5.25 e na Figura 5.60. Verifica-se que apenas a idade tem influência significativa no desenvolvimento da resistência.

Tabela 5.25: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos em conjunto em pastas com relação a/a 0,25 e aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	297242,9	297242,9	15371,27	0,000000	
Idade	2	1713,1	865,5	44,29	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	103,1	34,4	1,78	0,171306	Não
Idade* Aditivo Redutor de Água	6	19,0	3,2	0,16	0,984488	Não
Erro	41	618,8	19,3			

A incorporação do aditivo redutor de água não influencia no desenvolvimento da resistência à compressão. Comparando as pastas aditivadas com a pasta padrão (a/a 0,44) não se observa diferença significativa nos resultados obtidos no ensaio de compressão. Também ao se comparar a pasta com relação a/a 0,25 pura e a aditivada, não se obteve diferença significativa entre elas. Outro fator inferido é que a quantidade de aditivo não influencia no desempenho da mistura (Figura 5.60).

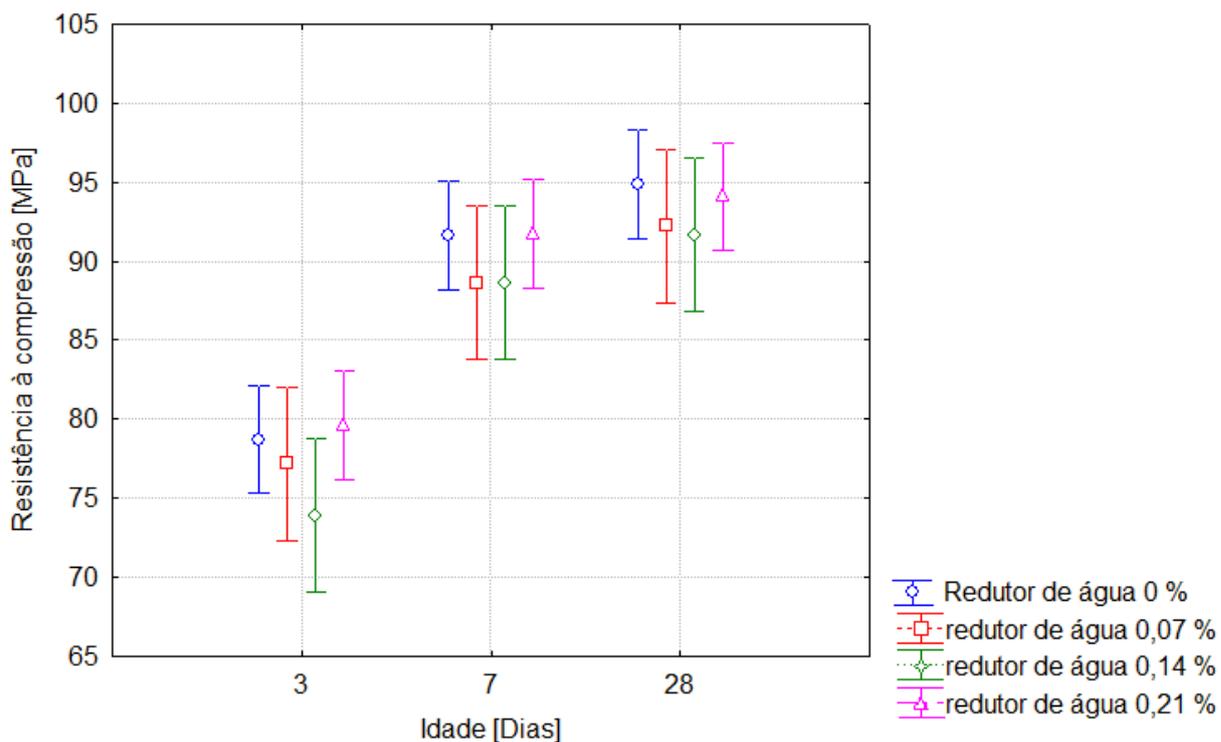


Figura 5.60: Influência da interação da idade e do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto.

Também foi verificada a resistência à compressão de pastas aditivadas com relação água/aglomerante 0,30 e aplicação dos mesmos aditivos, em conjunto. Observou-se que para as primeiras idades, em relação a mistura padrão (a/a 0,44), a resistência aos 3 dias foi 288,15% mais elevada. Aos 7 dias, ocorreu um incremento de 145,81%, enquanto aos 28 dias, a resistência aumentou em 136,84%.

A incorporação dos aditivos, em relação a pasta de relação água/aglomerante 0,30, puro, influenciou o desenvolvimento de resistências à compressão 27,7% maiores aos 3 dias. Ao longo do período analisado, as misturas aditivadas apresentaram um incremento de 26,91% aos 7 dias e 21,32% aos 28 dias.

Os resultados da análise de variância dos resultados do ensaio de compressão das pastas com relação a/a 0,30 e a incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto estão representados na Tabela 5.26 e nas Figuras 5.61 e 5.62. Pode-se afirmar que para as pastas com relação a/a 0,30 e a incorporação dos aditivos estudados em conjunto, que a idade

não é fator de influência significativa no desenvolvimento da resistência à compressão.

Tabela 5.26: Tabela ANOVA para a influência da incorporação dos aditivos em conjunto em pastas com relação a/a 0,30 e aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	237990,4	237990,4	6471,543	0,000000	
Idade	2	287,3	143,7	3,907	0,030009	Não
Aditivo Redutor de Água	3	863,2	287,7	7,824	0,000443	Sim
Idade* Aditivo Redutor de Água	6	55,4	9,2	0,251	0,9955450	Não
Erro	33	1213,6	36,8			

Já a incorporação dos aditivos em conjunto gera diferença significativa na resistência quando comparadas com as encontradas na pasta padrão (a/a 0,44) (Figura 5.61). Entretanto, Quando se compara com o desempenho da pasta com mesma relação a/a (0,30) porém sem aditivos, os resultados não se diferem de maneira significativa, mesmo a pasta aditivada apresentando valores maiores (Figura 5.62).

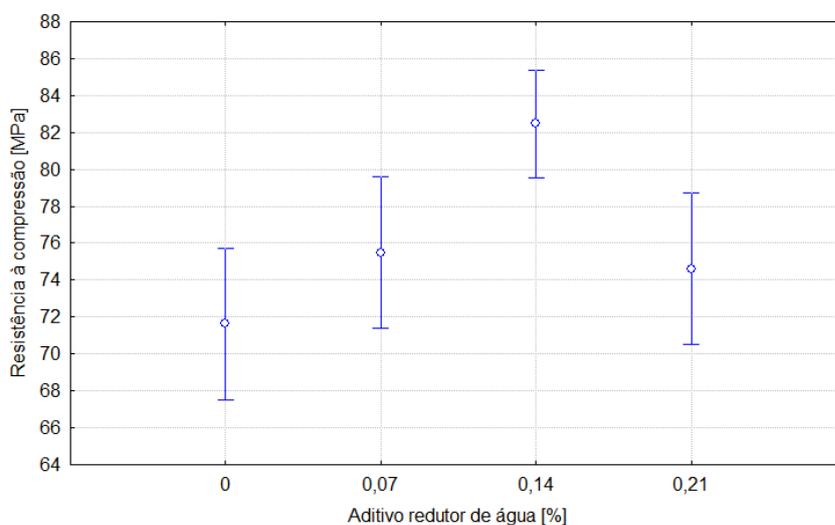


Figura 5.61: Influência do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão de pastas a/a 0,30 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto.

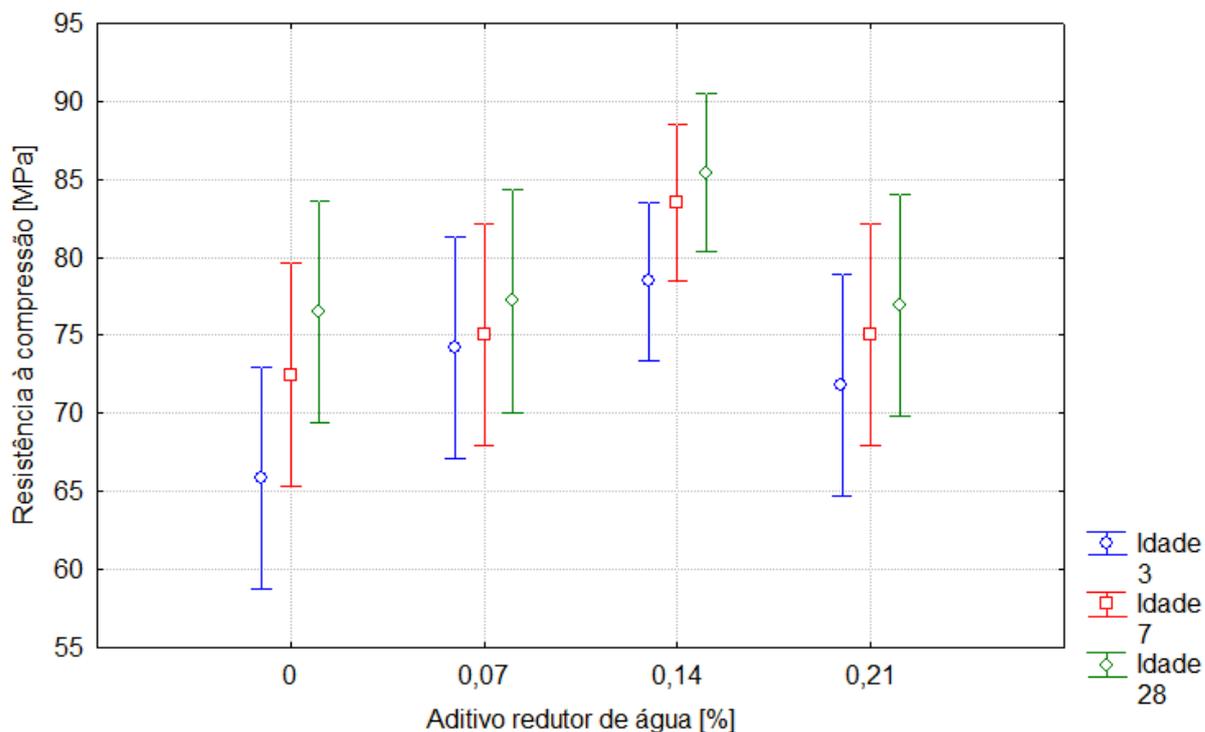


Figura 5.62: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da idade na resistência à compressão de pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa em conjunto.

Para se comparar o desempenho das pastas com a incorporação de todos os aditivos, com relação a/a 0,25 e 0,30, empregou-se a análise de variância. Os resultados deste estudo estatístico estão representados na Tabela 5.27 e nas Figuras 5.63 e 5. 64.

Como pode ser melhor visualizado na Figura 5.63, a relação a/a das misturas é fator significativo para o desenvolvimento da resistência à compressão. Outro fator que colabora para o incremento da resistência é a idade.

Na Figura 5.64, a pasta com a/a 0,30 e todos os aditivos em conjunto é representado pelo ponto do teor de aditivo redutor de água 0,14% na reta vermelha, enquanto a mistura com a/a 0,25 e aditivos em conjunto está situado no ponto teor de redutor de água 0,21% na reta azul. Desta maneira pode-se afirmar que a pasta com menor relação a/a tem uma maior resistência à compressão.

Tabela 5.27: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	546361,1	546361,1	199614,00	0,000000	
Relação a/a	1	2425,4	2425,4	87,07	0,000000	Sim
Idade	2	1840,1	920,1	33,03	0,000000	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	152,8	50,9	1,83	0,150513	Não
Relação	2	382,7	191,3	6,87	0,001951	Sim
Relação a/a* Aditivo Redutor de Água	3	653,2	217,7	7,82	0,000153	Sim
Idade* Aditivo Redutor de Água	6	52,6	8,8	0,31	0,927145	Não
Relação a/a*Idade* Aditivo Redutor de Água	6	19,1	3,2	0,11	0,994430	Não
Erro	66	1838,5	27,9			

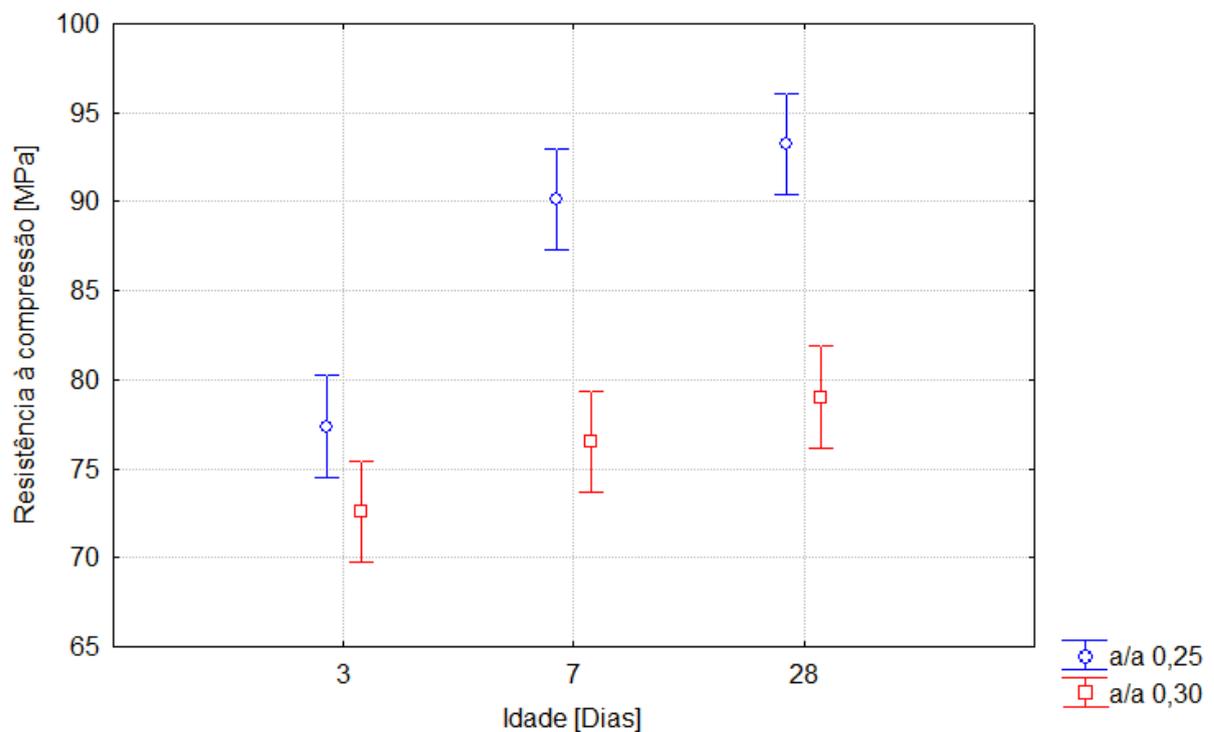


Figura 5.63: Influência da relação a/a na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e 0,25, com a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa.

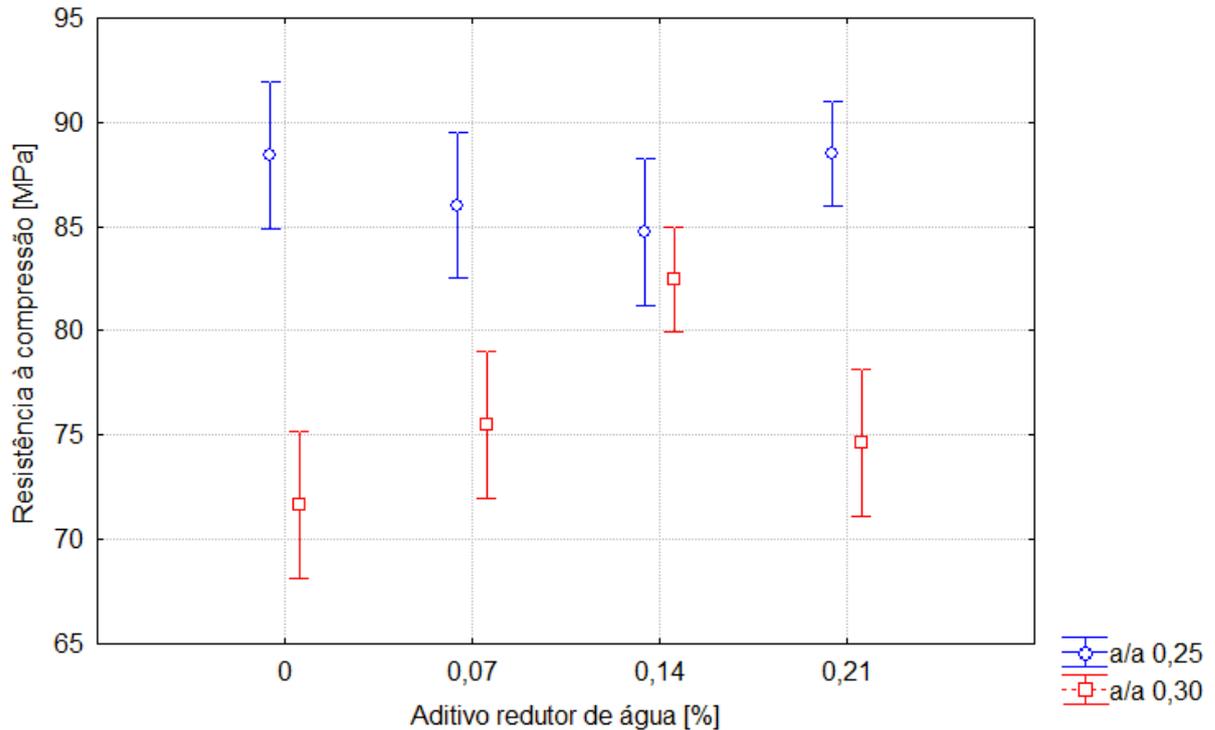


Figura 5.64: Influência da interação do teor de aditivo redutor de água e da relação a/a na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e 0,25, com a incorporação de aditivos redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa.

5.4. Influência do ataque ácido na resistência à compressão

A degradação química provocada pelo ataque ácido, decorrente da presença de CO_2 supercrítico no meio, altera a microestrutura da pasta de cimento. Estas mudanças influenciam na resistência à compressão das misturas de diferentes relações água/aglomerante e com a incorporação de aditivos, seja de maneira individual ou em conjunto.

5.4.1. Relação água/aglomerante

A Figura 5.65 apresentam os valores obtidos no ensaio de compressão simples, na idade de 7 dias.

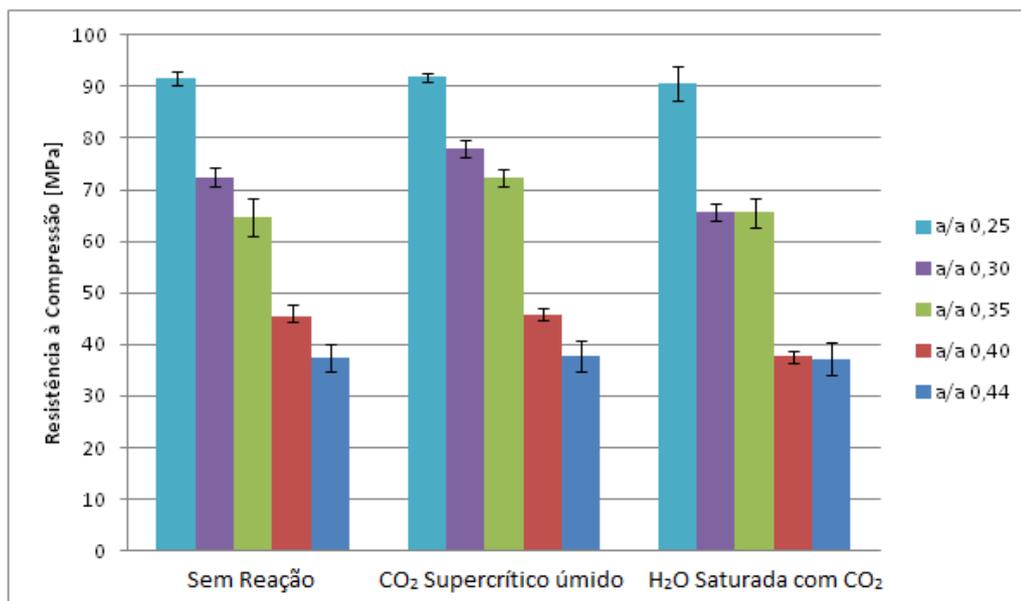


Figura 5.65: Resistência à compressão de pastas de cimento submetidas ao ensaio de carbonatação aos 7 dias.

Na pasta com relação água/aglomerante 0,44, no meio CO₂ supercrítico úmido, as alterações na microestrutura desenvolveram um acréscimo de 1,01% na resistência à compressão. Em misturas com a/a 0,40 e 0,35, os incrementos na propriedade mecânica foram de 0,65% e 11,72%, respectivamente. Os compostos cimentícios mais secos, a/a 0,30 e 0,25, resistiram cargas de 7,62% e 0,29% maiores, antes de entrar em colapso.

Já no meio água saturada com CO₂ supercrítico, a pasta com relação água/aglomerante de 0,44 apresentou uma redução de 0,59%. Para a amostra com uma quantidade de água menor (a/a 0,40), a redução ocasionou um decréscimo de 17,19% na resistência à compressão, enquanto misturas com a/a 0,30 e 0,25 apresentaram resultados 9,38% e 1,03% menores em comparação com a capacidade de carga atingida pelos corpos de prova sem reação. Entretanto, para os compostos com relação água/aglomerante 0,35, a resistência à compressão foi 1,14% maior.

Avaliou-se a influência se o ataque ácido provocado pela presença do CO₂ supercrítico através da ANOVA dos resultados dos ensaios de compressão simples, realizados em corpos de prova com 7 dias de idade, submetidos a cura em meio CO₂ Supercrítico Úmido, água saturada com CO₂ e em temperatura ambiente (nos

gráficos, legendados como Sem Reação). Os resultados do estudo estatístico estão representados na Tabela 5.28, nas Figuras 5.66 e 5.67. Pode-se afirmar que a relação a/a e o meio de reação têm influência significativa na resistência à compressão das pastas (Figura 5.66).

Tabela 5.28: Tabela ANOVA para a influência da carbonatação na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,44; 0,40; 0,35; 0,30 e 0,25

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	174578,3	174578,3	21530,29	0,000000	
Relação a/a	4	17648,5	4412,1	544,14	0,000000	Sim
Meio	2	254,1	127,1	15,67	0,000022	Sim
Relação a/a*Meio	8	209,4	26,2	3,23	0,009086	Não
Erro	30	243,3	8,1			

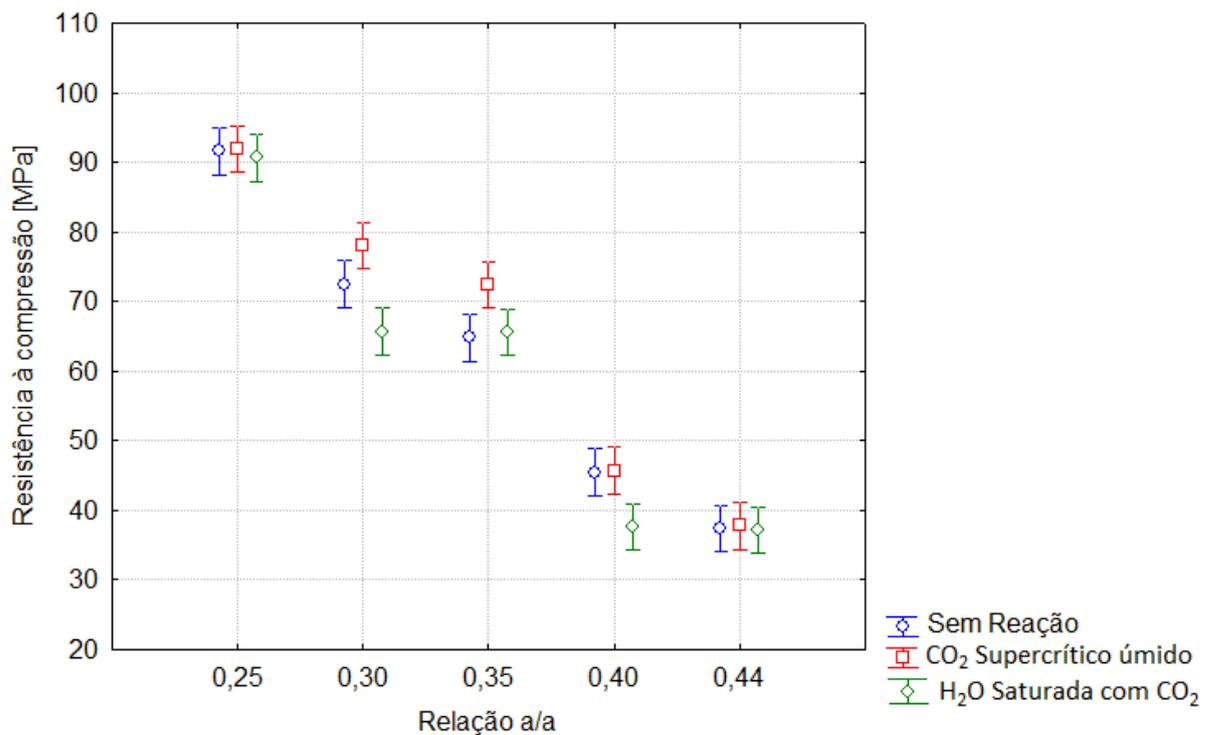


Figura 5.66: Influência da interação relação a/a meio de cura na resistência à compressão aos 7 dias.

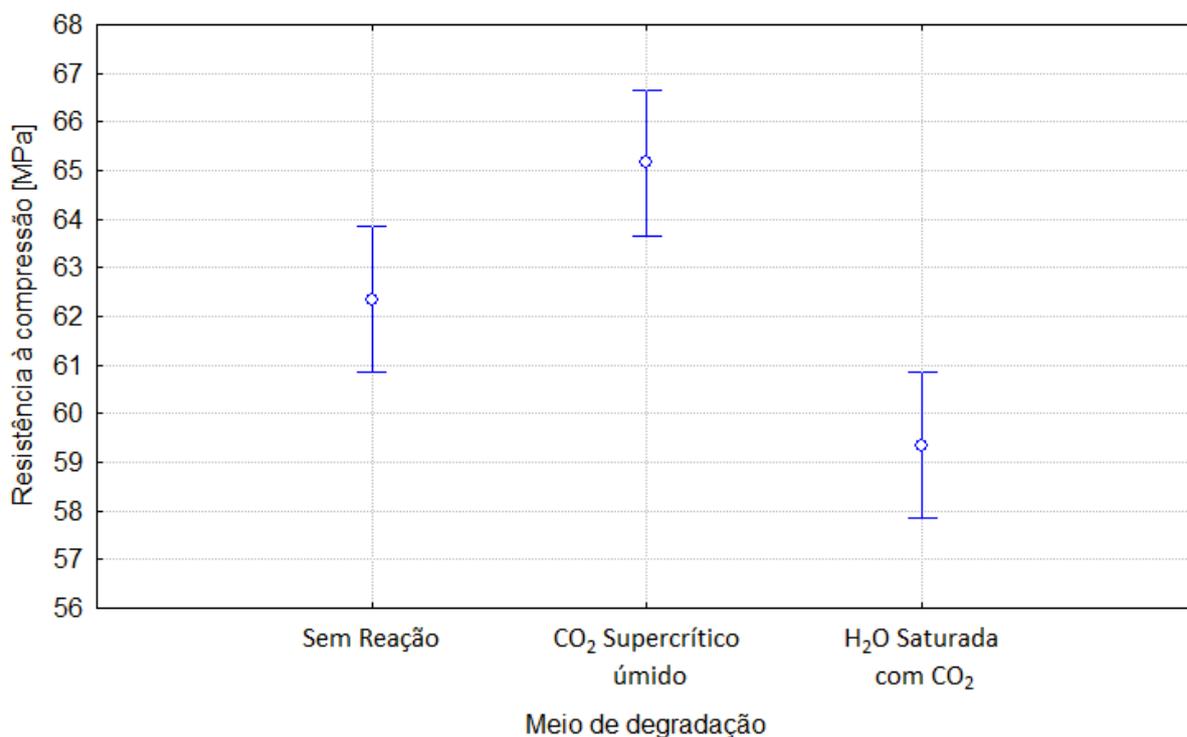


Figura 5.67: Influência do meio de cura na resistência à compressão aos 7 dias.

Segundo a Tabela 5.28 e a Figura 5.67, observa-se que existe diferença significativa entre os meios onde se desenvolveram a cura do corpo de prova na presença de CO₂. Quando comparam-se as resistências dos testemunhos com a degradação do ataque ácido, no meio CO₂ supercrítico úmido, e dos curados submersos em água deionizada em temperatura e pressão ambiente, nota-se que a alteração provocada não influenciou na resistência à compressão. Entretanto, pastas de cimento degradadas no meio água saturada com CO₂, sofrem modificações na microestrutura que influenciam na capacidade de resistir solicitações externas. Também observa-se nas pastas com relação a/a 0,44 e 0,25 que o ataque ácido provocado pela presença de CO₂ não gera alterações significativas nesta propriedade mecânica (Figura 5.66).

As variações na resistência à compressão foram resultado do processo de degradação da pasta pelo ataque ácido do CO₂. As alterações na microestrutura, principalmente a precipitação do carbonato de cálcio nos vazios tendem a fazer os corpos de prova desenvolver uma maior resistência à compressão do que os íntegros.

Entretanto, em água saturada com CO₂ supercrítico, as taxas de degradação são maiores, o que desenvolve uma camada de espessura maior (Figura 5.68), mais porosa, com um maior módulo de elasticidade e mais rigidez, fazendo com que essa parte do corpo deforme menos e acabe rompendo com a incidência de uma carga menor.

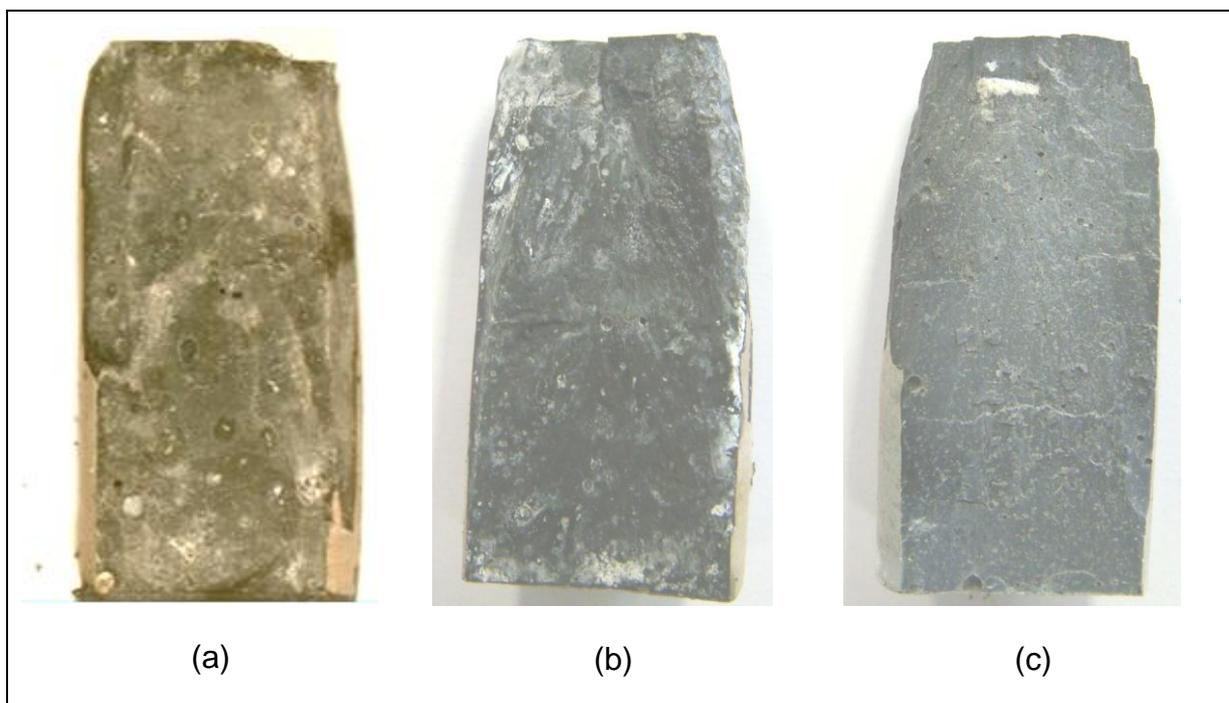


Figura 5.68: Corpo de Prova rompido no ensaio de compressão simples ilustrando o aspecto macroscópico da fratura (a) a/a 0,44; (b) a/a 0,30 Redutor de água 0,21% e (c) a/a 0,25; desincorporador de ar 1%, sílica 10%, redutor de água 0,21%.

Em todos os casos, o mecanismo de fratura foi o mesmo: rompimento axial do corpo de prova devido as solicitações externas impostas. Não ocorreu descolamento da camada de degradação visto que não existiu a formação de zona de dissolução. Desta maneira, pode-se afirmar que apesar da alteração microestrutural imposta pelo ataque ácido imposto pelo CO₂ não ocorreu influência significativa na resistência do composto, visto que o colapso do corpo de prova aconteceu na parte íntegra e não na região degradada.

5.4.2. Aditivo Redutor de água

Na Figura 5.69 está apresentado os valores obtidos no ensaio de compressão simples de corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, por 7 dias, de pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,25 e a incorporação de aditivos redutores de água.

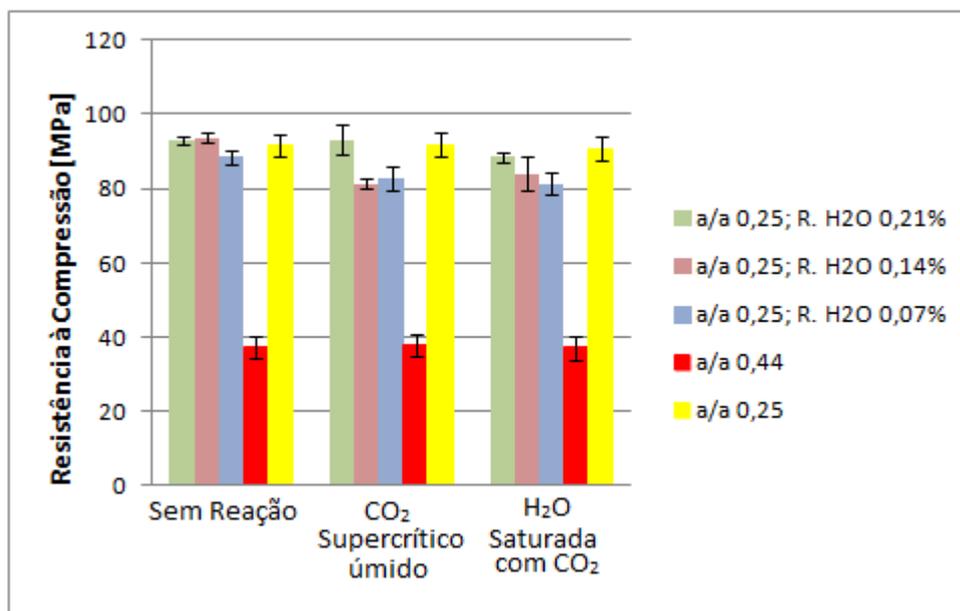


Figura 5.69: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água, submetidas ao ensaio de carbonatação durante 7 dias.

A incorporação do aditivo redutor de água proporciona um efeito diferente do observado nas pastas com menores quantidades de água. Apresentam um decréscimo da resistência à compressão, após o ensaio de carbonatação, para os dois meios testados.

Em pastas com relação água/aglomerante 0,25 e 0,07% de aditivo redutor de água, para o meio CO₂ supercrítico úmido, as resistências reduziram 6,72% quando comparados com a obtida na mesma pasta sem ter sido exposta ao CO₂. A incorporação de 0,14% do aditivo diminuiu a capacidade de suportar a solitação de compressão em 8,22%, enquanto um teor de 0,21% desenvolveu resistências 2,08% menores.

O emprego de pastas com relação água/aglomerante 0,30 e aditivo redutor de água apresentou mesma tendência de comportamento da resistência à compressão do que a observada para misturas de a/a 0,25 e aditivos. Na Figura 5.70 estão representados os valores médios obtidos no ensaio de resistência à compressão de corpos de prova íntegros e submetidos ao ensaio de carbonatação nos dois meios. No meio CO₂ Supercrítico, a degradação provocada pelo CO₂, nas pastas com relação a/a 0,30 e 0,07% de aditivo redutor de água reduziram a resistência em 1,86%, em relação ao resultado obtido no ensaio da pasta íntegra. A mistura com 0,14% do aditivo sofreu uma redução de 6,05% devido ao ataque. Já as pastas com teor de 0,21% tiveram a resistência à compressão 4,36% menor.

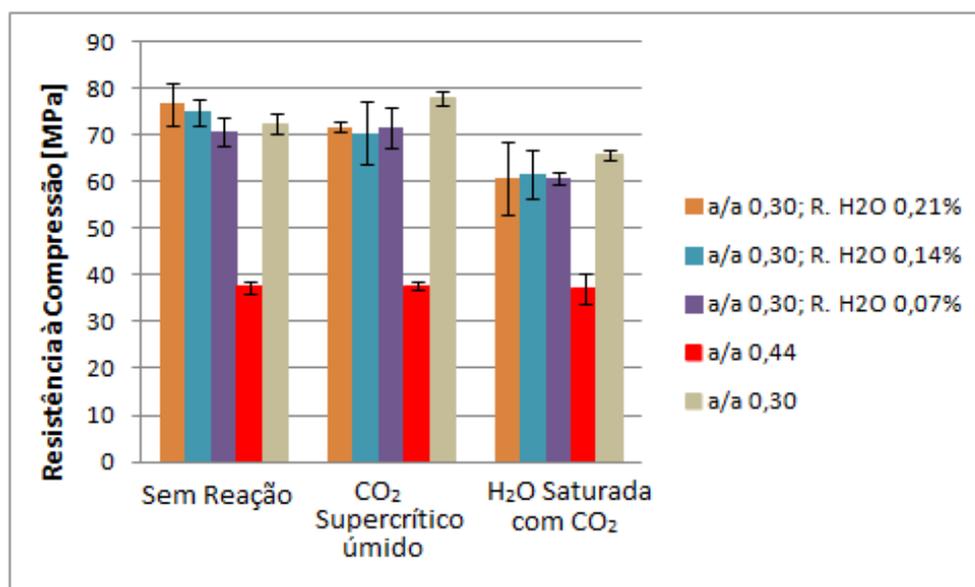


Figura 5.70: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,30 submetidas ao ensaio de carbonatação.

Em água saturada com CO₂ Supercrítico também se observou uma redução na resistência ao ataque ácido; entretanto, essa diferença foi um pouco mais acentuada. A degradação química foi responsável pela redução de 17,91% da resistência da pasta com 0,07% do aditivo. A pasta com teor 0,14% apresentou uma queda de 17,88% na capacidade de suportar a solicitação. Já a mistura com 0,21% de aditivo desenvolveu resistência 19,05% menor.

Também foram testadas pastas de cimento com relação a/a 0,35 e aditivos redutores de água nos mesmos teores acima citados. Na Figura 5.71 foi representado

os valores obtidos no ensaio de compressão simples, de corpos de prova íntegros e de outros submetidos ao ensaio de carbonatação.

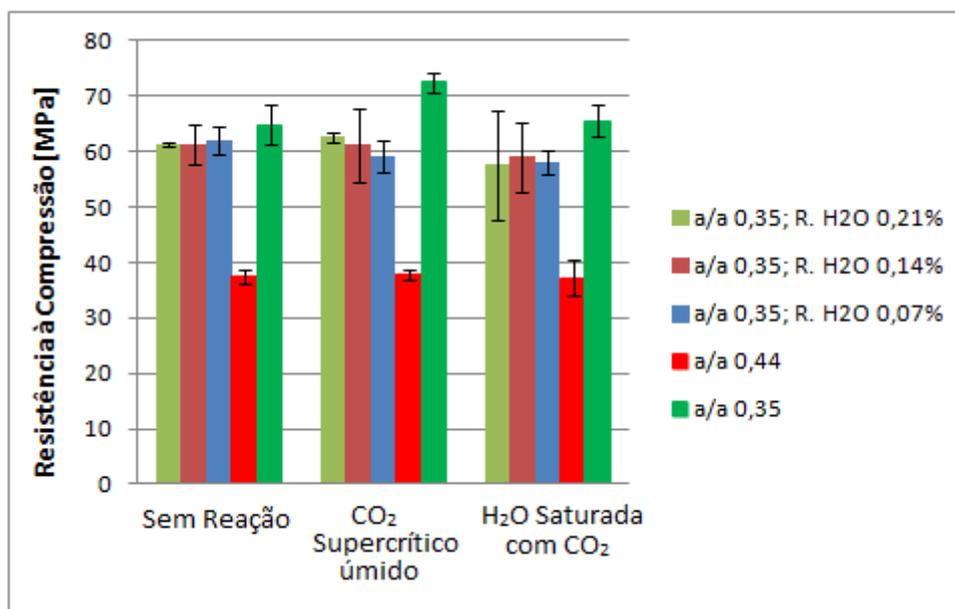


Figura 5.71: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,35 e aditivo redutor de água, submetidas ao ensaio de carbonatação.

Quanto à degradação por CO₂ supercrítico úmido, a pasta com relação a/a 0,35 e 0,07% de aditivo redutor de água sofreu uma redução na de 4,57% na resistência, quando comparada com a obtida em corpos de prova de mesmo traço, entretanto, sem exposição ao CO₂. A incorporação de teores de aditivo maior (0,14% e 0,21%) levou a resistências 0,27% e 2,24% menores.

Para os corpos de prova moldados com pasta com relação a/a 0,35 e aditivo redutor de água, submetidos ao ensaio de carbonatação, em meio água saturada com CO₂ supercrítico, observou-se uma redução da resistência à compressão, independentemente da quantidade de aditivo incorporado. Para teores de 0,07% e 0,14%, verificou-se uma redução de 6,53% e 3,80%. Em pastas com 0,21% de aditivo, a resistência foi 6,02% menor.

Comparando as resistências à compressão obtidas nas pastas com diferentes relações água/aglomerante (0,35; 0,30 e 0,25) e a incorporação de aditivos redutores de água (0,07%, 0,14% e 0,21%) obteve-se a ANOVA representada na Tabela 5.29. Como pode ser observada, a quantidade de água empregada na

confeção do composto cimentício é um fator significativo nos resultados do ensaio de compressão simples (Figura 5.72).

Tabela 5.29: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo aditivo redutor de água em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	727500,3	727500,3	17370,79	0,000000	
Relação a/a	2	13814,8	6907,4	164,93	0,000000	Sim
Meio	2	611,4	305,7	7,30	0,000956	Sim
Aditivo Redutor de Água	3	853,0	284,3	6,79	0,000259	Sim
Relação a/a* Meio	4	809,9	202,5	4,83	0,001093	Sim
Relação a/a* Aditivo Redutor de Água	6	210,4	35,1	0,84	0,542952	Não
Meio* Aditivo Redutor de Água	6	330,1	55,0	1,31	0,254716	Não
Relação a/a* Meio* Aditivo Redutor de Água	12	124,6	10,4	0,25	0,995211	Não
Erro	144	6030,8	41,9			

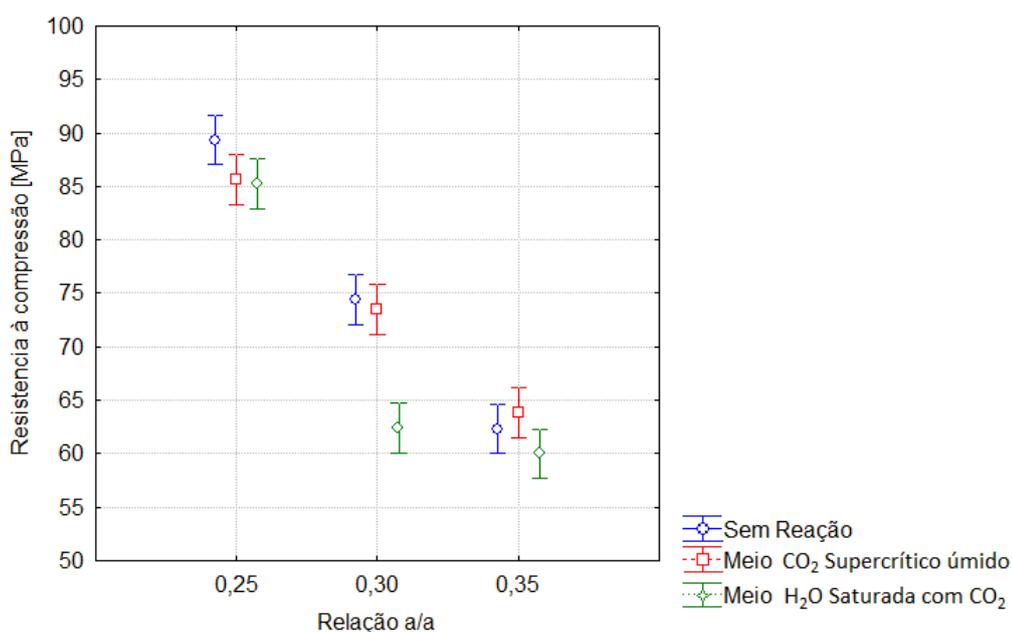


Figura 5.72: Influência da interação da relação a/a e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água.

Outro fator que poderia influenciar significativamente no desenvolvimento da resistência à compressão aos 7 dias é o meio de cura. Entretanto, segundo a Figura 5.72, para pastas com a adição de redutor de água, independentemente da relação a/a e do teor de aditivo, não existe diferença significativa entre as misturas testadas neste estudo.

Em relação ao teor de aditivo empregado, nota-se que para qualquer quantidade de redutor de água aplicado, independente da relação água/aglomerante não gera diferenças significativas nos resultados da resistência à compressão. A Figura 5.73 também mostra que a quantidade de aditivo não tem influência significativa no desenvolvimento desta propriedade mecânica.

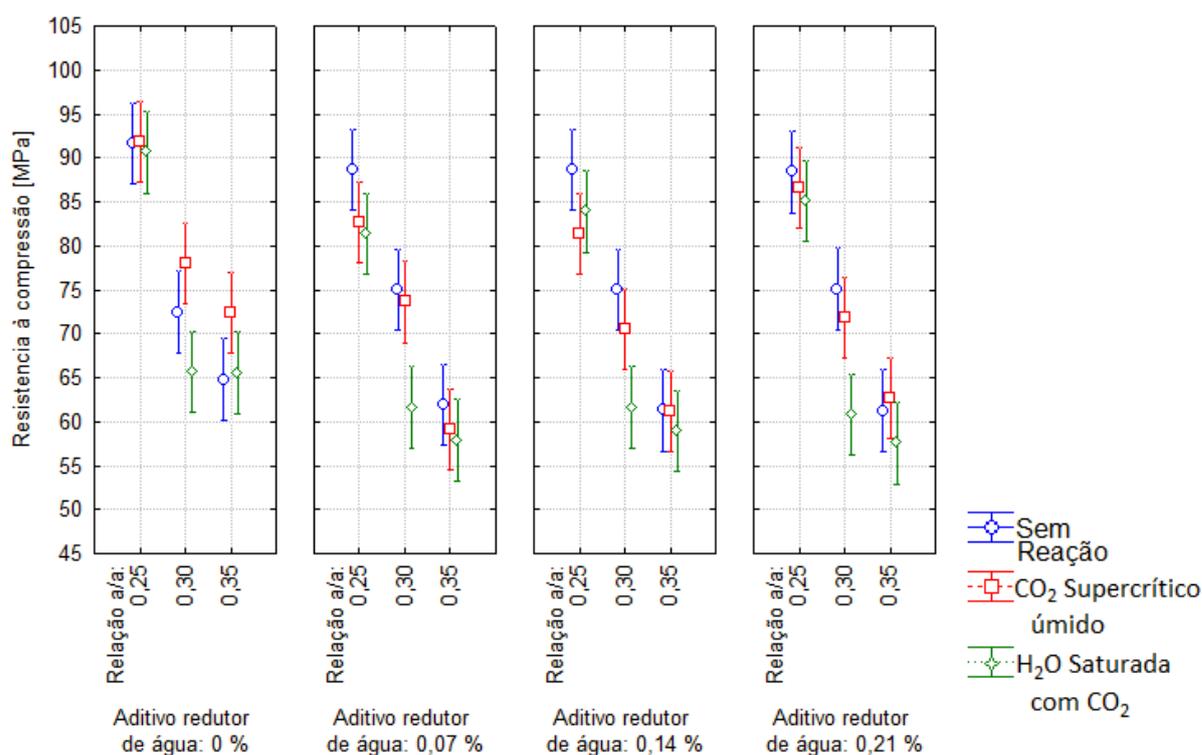


Figura 5.73: Influência do teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água.

As variações nas resistências à compressão das pastas com aditivos redutores de água, ocasionadas pelo ataque ácido provocado pela presença de CO₂, foram resultados da alteração dos compostos hidratados, principalmente do Ca(OH)₂, e precipitação de outros, como o carbonato de cálcio. Como se observa no item 5.1.2, as pastas de cimento com aditivos apresentaram uma profundidade de degradação maior do que as misturas com mesma relação água/aglomerante.

Devido a composição da camada degradada, com menos quantidade de Ca(OH)_2 e poros preenchidos por CaCO_3 , esta se deforma menos do que o núcleo do corpo de prova, composto de pasta de cimento inalterada. Desta maneira, quando solicitações foram impostas ao corpo de prova, formaram-se fissuras na interface das zonas degradadas e íntegras, levando ao rompimento com cargas menores do que as observadas nos testemunhos que não foram submetidos à ataque ácido.

5.4.3. Aditivo Desincorporador de ar

A Figura 5.74 apresenta os valores obtidos no ensaio de compressão simples de corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, por 7 dias, de pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,44 e aditivo desincorporador de ar.

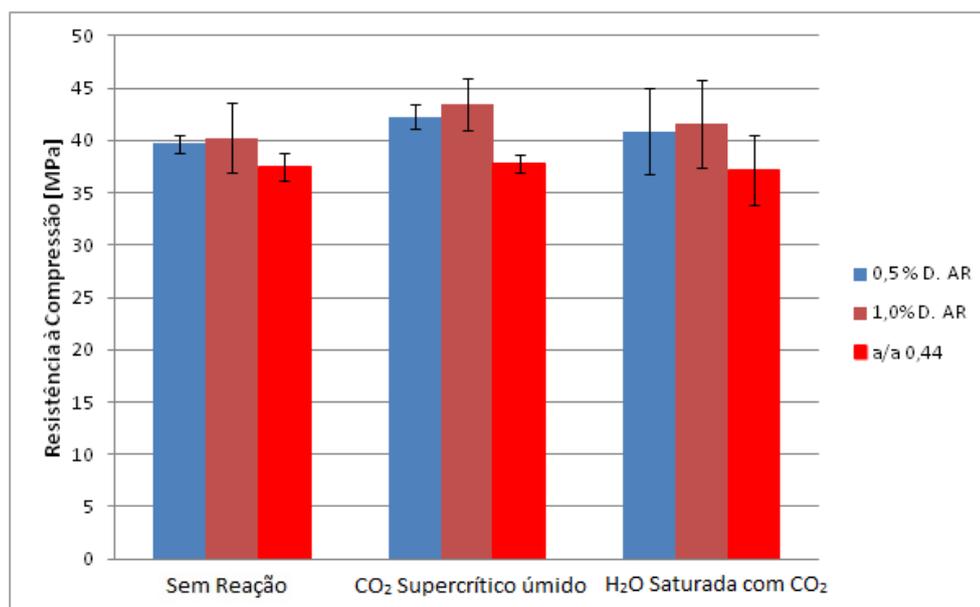


Figura 5.74: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar, submetidas ao ensaio de carbonatação acelerada.

As degradações provocadas pela presença de CO₂ Supercrítico úmido, no ensaio de carbonatação conduziram a um incremento na resistência à compressão média dos corpos de provas moldados com pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,44 e aditivo desincorporador de ar. Para misturas com teor de 0,50%, observou-se um aumento de 6,42% na capacidade dos testemunhos sem

ataque químico. Já em pastas com quantidades maiores de aditivo (1,00%), o processo de degradação química fez com que a resistência sofresse um incremento de 7,47%.

Ao se comparar a resistência alcançada pela pasta padrão, após o ataque do CO₂, a pasta modificada com 0,50% do aditivo desincorporador de ar, também degradado, apresentou capacidade de suportar cargas 11,88% maiores. A mistura com uma maior quantidade de desincorporador (1,00%) apresentou, depois do ensaio de carbonatação, um incremento da resistência de 14,82%.

Para as pastas submetidas ao ensaio de carbonatação, em meio aquoso, saturado com CO₂ supercrítico, observou-se que a resistência à compressão aumentou 0,43% para misturas com 0,50% de aditivo desincorporador de ar. Já para pastas com teor de 1,00% do aditivo, a resistência à compressão elevou-se 1,63% em relação a pasta de mesmo traço, íntegra, sem alterações provocadas pelo ataque ácido do CO₂.

Comparando a resistência da pasta padrão obtida após a degradação imposta pelo ensaio de carbonatação, no meio água saturada com CO₂ supercrítico, a mistura com teor de aditivo 0,50% apresentou resultados 7,24% maiores. Em pastas com maiores quantidades de aditivo, esse incremento na resistência foi de 10,02%.

Para comparar a influência dos fatores que influenciam no desenvolvimento da resistência à compressão, foi realizada uma análise de variância, que está representada na Tabela 5.30 e Figura 5.75. Verifica-se que tanto o meio de exposição quanto a presença de aditivo não influenciaram significativamente na resistência à compressão das pastas.

As principais causas para o pequeno incremento da resistência foram a densificação microestrutural, devido a eliminação dos poros e o fechamento dos poros pela precipitação do carbonato de cálcio. Matrizes mais densas desenvolvem maiores capacidades de resistir a solicitações externas.

Tabela 5.30: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo desincorporador de ar em pastas com relação a/a 0,44 na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	42942,78	42942,78	5440,828	0,000000	
Meio	2	22,43	11,22	1,421	0,267306	Não
Desincorporador de Ar	2	81,79	40,89	5,181	0,016702	Sim
Meio* Desincorporador de Ar	4	6,83	1,71	0,216	0,925797	Não
Erro	18	142,07	7,89			

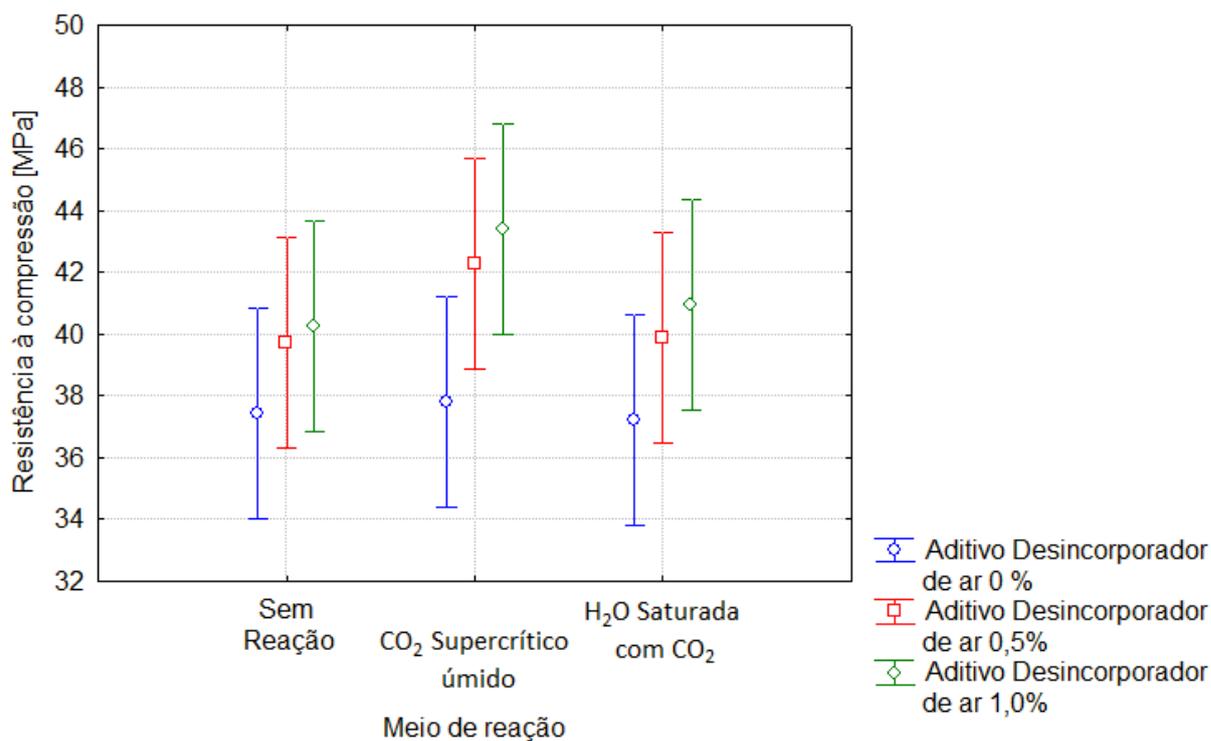


Figura 5.75: Influência da interação do teor de aditivo desincorporador de ar e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água.

5.4.4. Sílica Ativa

A Figura 5.76 apresenta os valores das resistências médias de corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação por 7 dias, e testemunhos íntegros, de

pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,44 e com diversos teores de sílica ativa.

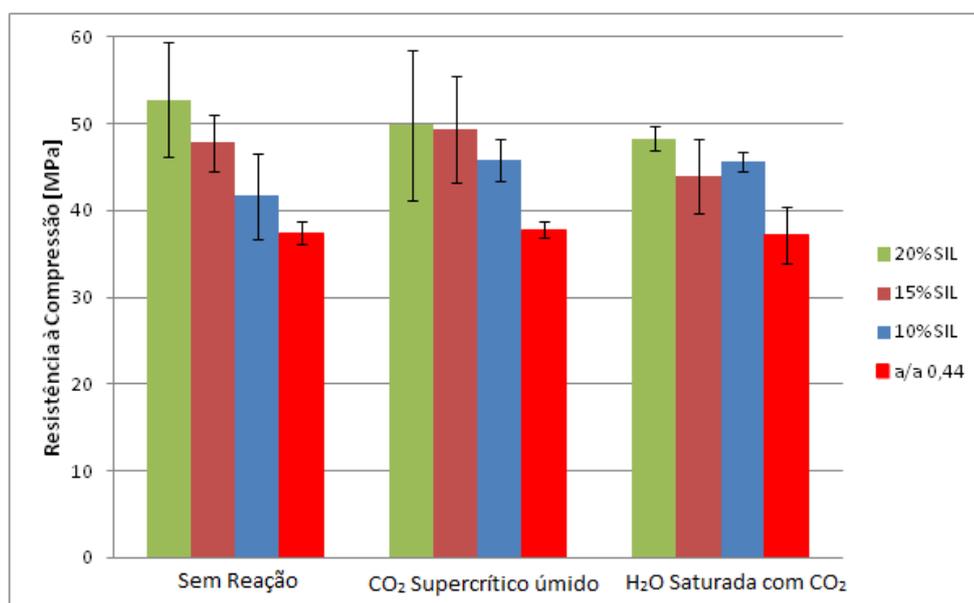


Figura 5.76: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,44 e sílica ativa, submetidas ao ensaio de carbonatação.

A degradação imposta pelo ensaio de carbonatação, no meio CO₂ Supercrítico úmido, faz com que resistência à compressão da pasta de relação água/aglomerante 0,44 e 10% de sílica ativa alcançasse um incremento de 9,99%. Os corpos de prova moldados com misturas com 15% de sílica desenvolveram um incremento de 3,13% devido ao preenchimento dos poros devido a precipitação de carbonato de cálcio. Já pastas com 20% de sílica apresentaram uma redução de 5,50% na resistência à compressão.

As alterações provocadas pelo meio água satura com CO₂ supercrítico impôs um incremento de 9,39% nas pastas com a incorporação de 10% de sílica quando se compara com ao composto de mesma composição, sem a alteração provocada pela presença de CO₂. Já as misturas com 15% e 20% apresentaram uma redução de 8,04% e 8,41%, respectivamente.

Realizou-se a ANOVA para a avaliação dos resultados do ensaio de compressão das pastas cujos resultados deste estudo estão apresentados na Tabela 5.31 e na Figura 5.77.

Tabela 5.31: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,44 e sílica incorporada na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	72235,52	72235,52	3269,025	0,000000	
Meio	2	22,65	11,32	0,513	0,605402	Não
Sílica	3	802,54	267,51	12,106	0,000050	Sim
Meio*Sílica	6	86,61	14,44	0,653	0,687291	Não
Erro	24	530,33	22,10			

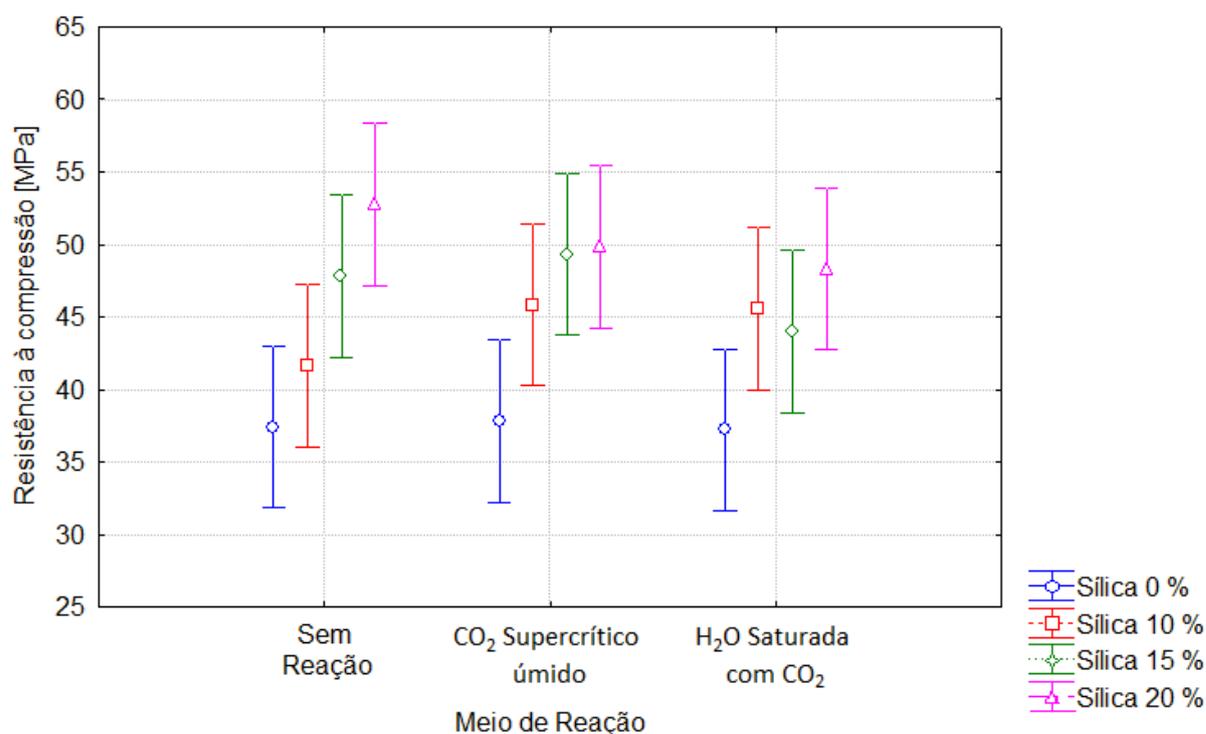


Figura 5.77: Influência da interação do teor de sílica ativa e do meio na resistência à compressão em pastas com a incorporação de aditivos redutores de água.

Verifica-se que apenas o emprego de sílica ativa influencia de maneira significativa na resistência à compressão das pastas, independente do meio de exposição. Segundo a Figura 5.77, apesar das pastas com a incorporação de sílica ativa apresentarem resistências mais elevadas, essa resistência não é considerada significativa, principalmente em função dos elevados desvios observados nas medidas.

A redução de resistência à compressão para as pastas com a incorporação de sílica ativa nos teores de 10% e 20% estão intimamente correlacionados à menor resistência ao ataque ácido em presença do CO₂. Desta maneira, como as zonas de degradação são maiores para estas quantidades de adição, menores foram as capacidades de suportar carga de compressão devido ao aumento da porosidade da camada mais externas dos corpos de prova testados, ocasionado pelo ataque ácido do CO₂.

5.4.5. Emprego dos aditivos combinados em pastas com relação água/aglomerante 0,25 e 0,30

O emprego de aditivos resulta em diferentes alterações nas propriedades, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido, quando se compara os observados em pastas que possuem apenas um aditivo em sua composição. A Figura 5.78 apresenta os valores das resistências médias de corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação, por 7 dias, e testemunhos íntegros, de pastas de cimento com relação água/aglomerante 0,25 e 0,30, 1,00% de aditivo desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e aditivo redutor de água capaz de proporcionar às misturas, espalhamento de 13,00 cm ± 1,00 cm, no ensaio do *mini-slump*.

A resistência à compressão das pastas com relação água/aglomerante 0,25 e aditivos desincorporador de ar (1%); sílica ativa (20%) e redutor de água (0,21%) apresentou um acréscimo na resistência após sofrer degradação pela presença de gás carbônico, independentemente do meio. Quando se comparou o desempenho da pasta referência, observou-se que os valores obtidos no ensaio de compressão dos corpos de prova moldados com pasta aditivada apresentaram valores muito superiores.

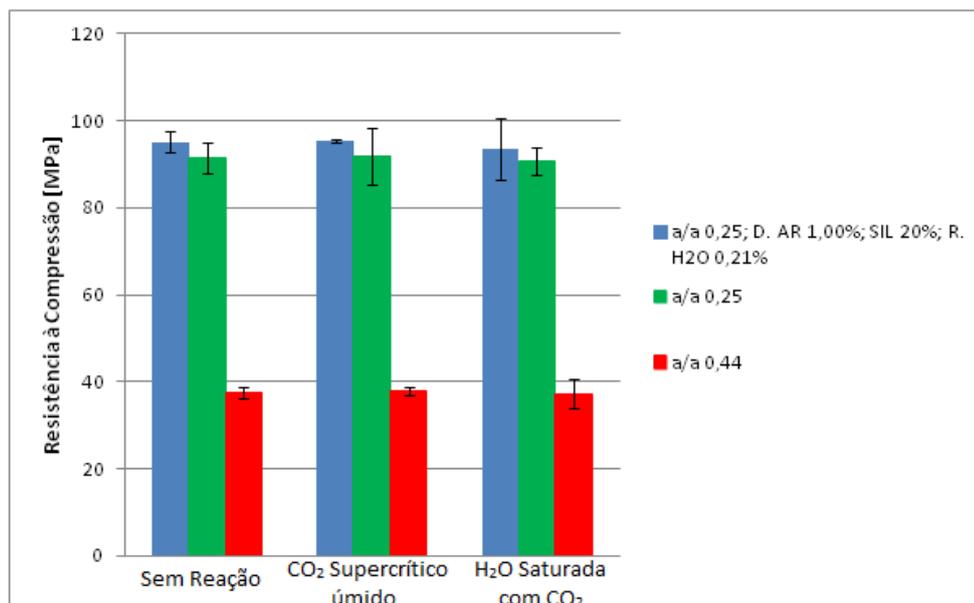


Figura 5.78: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,25; aditivos desincorporador de ar (1,00%), sílica ativa (20%) e redutor de água (0,21%), submetidas ao ensaio de carbonatação.

Para o meio CO₂ Supercrítico úmido, a pasta aditivada teve a resistência à compressão 0,33% maior do que a observada nos corpos de prova com a mesma composição, entretanto sem sofrer o ataque ácido. Quando se comparou os valores obtidos em testemunhos de pastas de mesma relação a/a, sem aditivos, mas submetidas ao ensaio de carbonatação, as misturas com aditivos incorporados possuíram desempenho 3,78% maior.

Já em água saturada com CO₂ Supercrítico, foram observadas resistências 1,48% menores do que as alcançadas quando a pasta não sofreu degradação pelo ataque ácido do CO₂ Supercrítico. Ao se comparar as misturas puras, também submetidas ao ensaio de carbonatação, com as aditivadas, alcançou valores 3,27% maiores para a segunda pasta.

Para determinar a influência da incorporação dos aditivos e a degradação imposta pela presença de CO₂ supercrítico no desenvolvimento da resistência à compressão, realizou-se uma ANOVA. Os resultados estão representados na Tabela 5.32 e nas Figuras 5.79 e 5.80.

Tabela 5.32: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	316670,2	316670,2	15526,98	0,000000	
Meio	2	121,5	60,7	2,98	0,064741	Não
Redutor de Água	3	459,7	153,2	7,51	0,023578	Não
Meio* Redutor de Água	6	86,0	14,3	0,70	0,649495	Não
Erro	33	673,0	20,4			

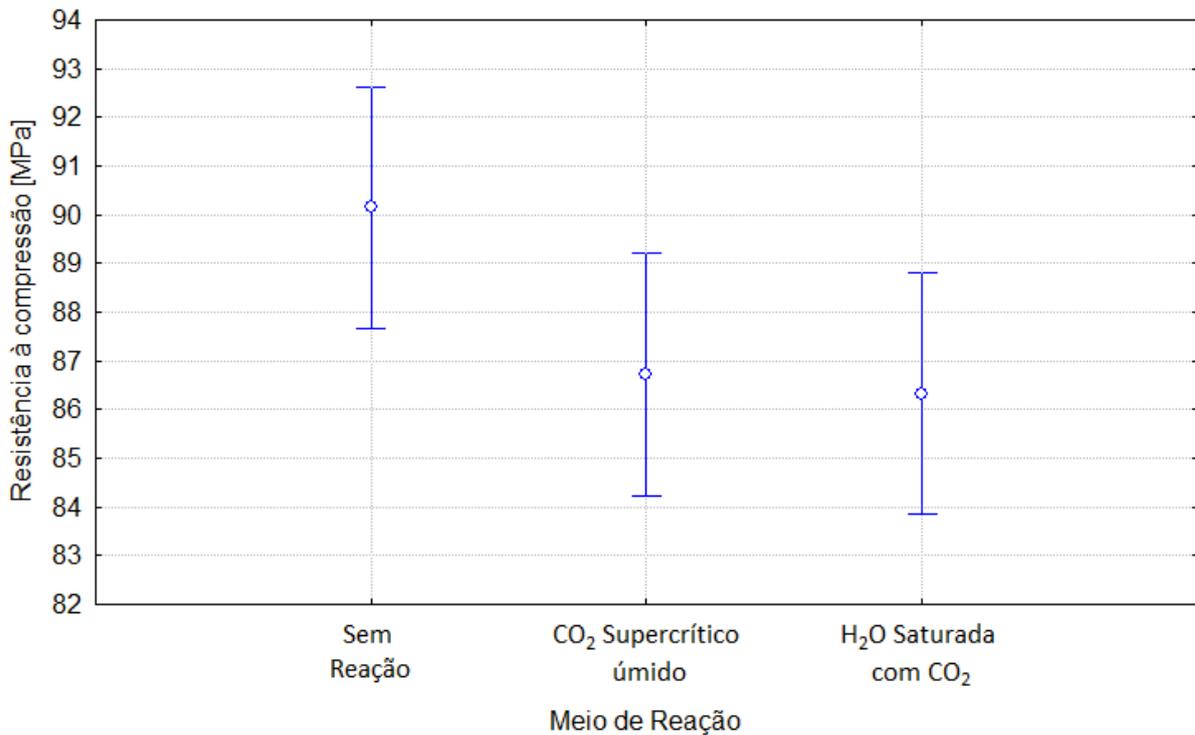


Figura 5.79: Influência do meio de degradação na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,25 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto.

Segundo a Figura 5.79, verifica-se o ataque ácido provocado pela presença do gás carbônico em ambos os meios do ensaio de carbonatação gera resistências à compressão menores ao se comparar com as pastas curadas em água deionizada. Entretanto, não se pode afirmar que as alterações provocadas pelo ataque ácido do CO₂ tenham influencia significativa no resultado do ensaio de compressão simples.

A incorporação conjunta dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa não gera influência significativa no desenvolvimento da resistência à compressão. Observa-se valores um pouco menores, quando comparado com a pasta de relação a/a 0,25 sem aditivos; entretanto não se pode dizer que existe diferença significativa entre a capacidade de resistir a solicitações das duas misturas (Figura 5.80).

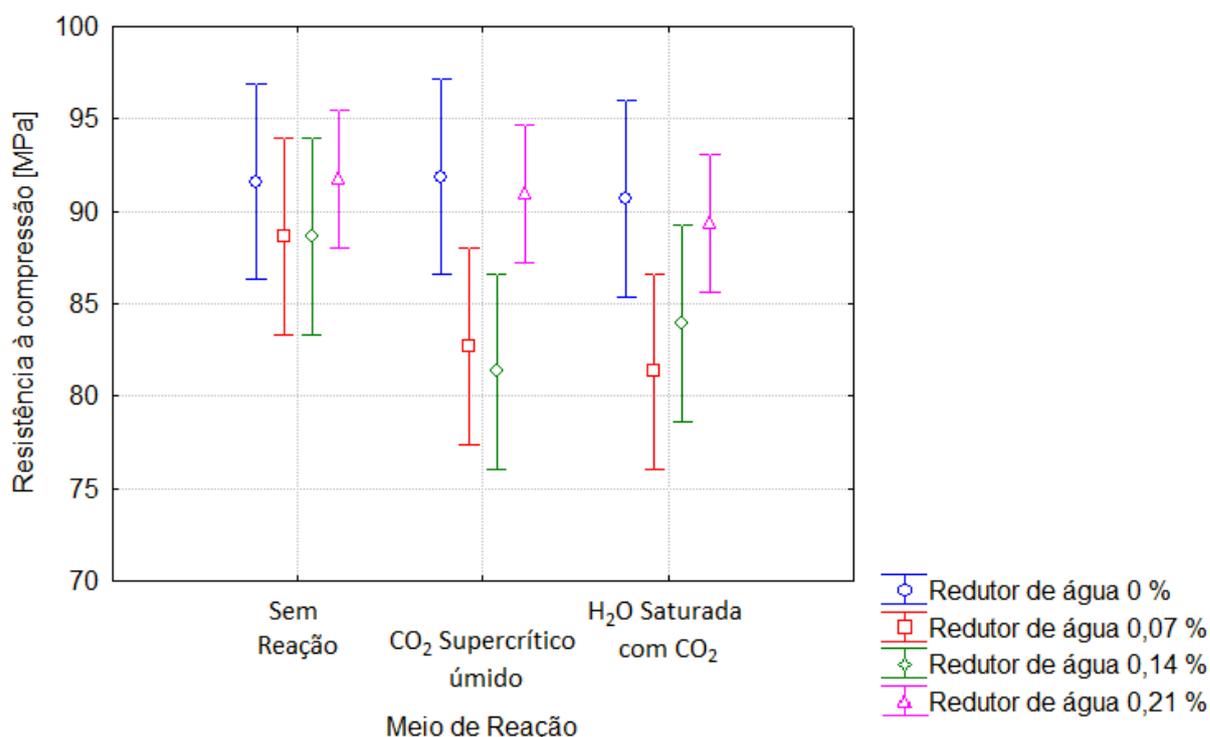


Figura 5.80: Influência da interação entre meio e o teor de aditivo redutor de água na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,25 e os aditivos empregados em conjunto.

Também se verificou as alterações da resistência provocadas pela presença de CO₂ Supercrítico da pasta com relação água/aglomerante 0,30, aditivo desincorporador de ar (1%), sílica ativa (20%) e redutor de água (0,14%). Estas alterações podem ser observadas na Figura 5.81, onde se infere que ocorreu uma redução na resistência nos dois meios do ensaio.

Para o meio CO₂ supercrítico úmido, a resistência à compressão média dos corpos de prova submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada foi 0,46% menor do que as desenvolvidas nas amostras de mesmo traço, entretanto íntegras. Quando se comparou com as resistências obtidas em pastas com mesma relação

água/aglomerante, entretanto sem a incorporação de aditivos as pastas aditivadas suportaram solicitações 17,38% maiores.

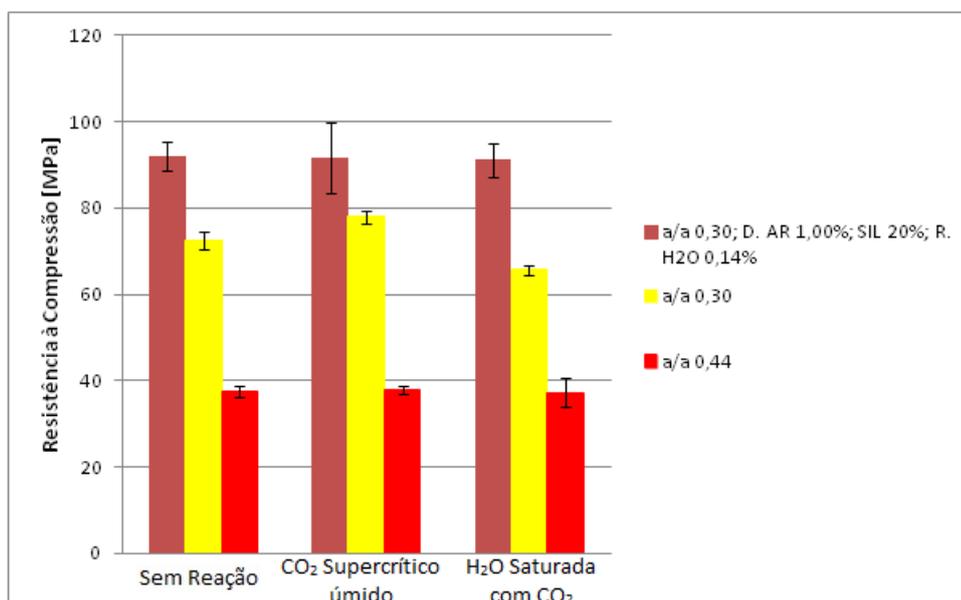


Figura 5.81: Resistência à compressão de pastas de cimento com relação a/a 0,30; aditivos desincorporador de ar (1,00%), sílica ativa (20%) e redutor de água (0,14%)

Em meio de água saturada com CO₂ supercrítico, observou-se um decréscimo de 0,88% na resistência à compressão da pasta com aditivos empregados em conjunto submetida ao ensaio de carbonatação. Entretanto, ao se comparar a pasta com mesma relação água/aglomerante 0,30 degradada e a mistura com aditivos, o segundo traço obteve resistências 38,82% maiores.

A ANOVA dos dados obtidos no ensaio de compressão simples dos corpos de prova com relação a/a 0,30 puros e com a incorporação dos aditivos redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativo, submetidos ou não ao ensaio de carbonatação está representada na Tabela 5.33 e na Figura 5.82. Pode-se afirmar que a alteração devido ao ataque químico não resultou em variações significativas das resistências à compressão das pastas aditivadas, independentemente do meio de degradação estudado. Também se inferiu que a incorporação dos aditivos estudados não influenciou de maneira significativa nesta propriedade.

Tabela 5.33: Tabela ANOVA para a influência da incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 na resistência à compressão

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	218768,3	218768,3	2401,899	0,000000	
Meio	2	9954,3	477,1	5,239	0,010573	Não
Redutor de Água	3	1085,0	361,7	3,971	0,016039	Não
Meio* Redutor de	6	171,6	28,6	0,314	0,925063	Não
Erro	33	3005,7	91,1			

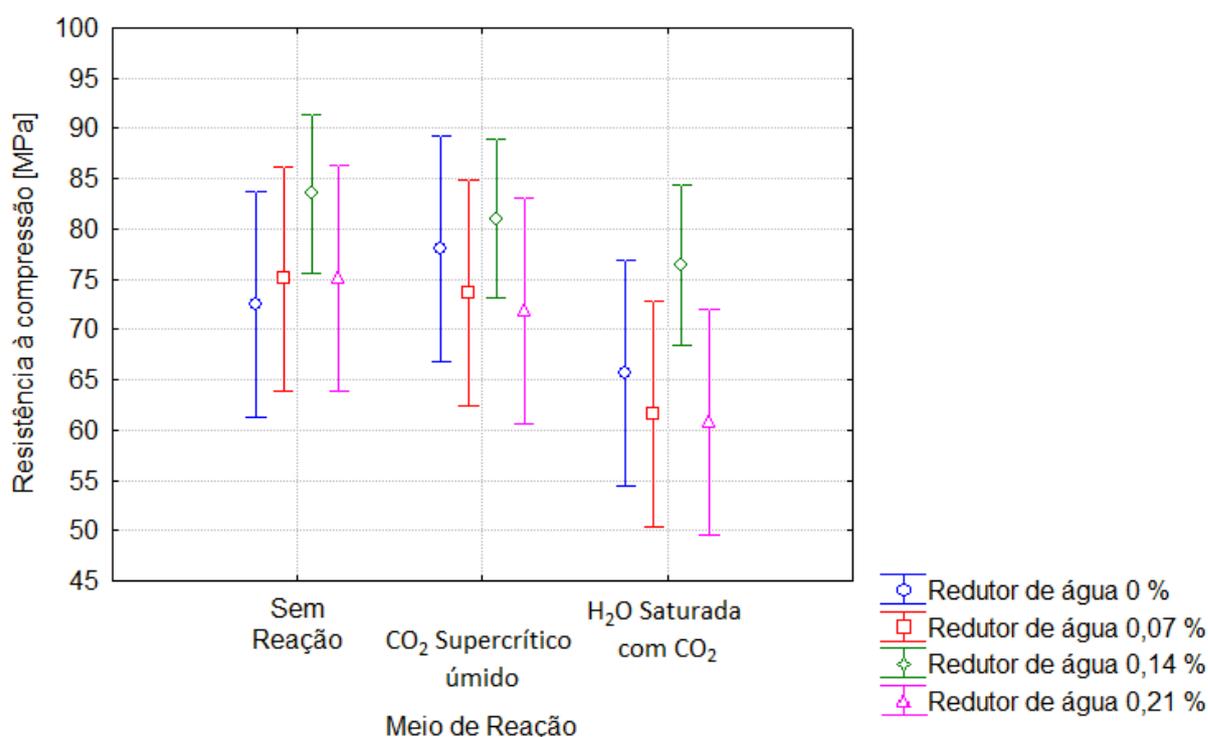


Figura 5.82: Influência da interação do meio de degradação e dos teores dos aditivos incorporados em conjunto na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto.

Comparando o desempenho das pastas com a incorporação dos aditivos em conjunto e com diferentes relações água/aglomerante (a/a 0,25 e 0,30) (Tabela 5.34 e Figura 5.83), pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre o desempenho das misturas quando comparadas entre si. Outro fator que não tem influência marcante no desenvolvimento da resistência a compressão é o meio de degradação onde o corpo de prova é submetido.

Tabela 5.34: Tabela ANOVA para a comparação das pastas com a incorporação de aditivo redutor de água, desincorporador de ar e de sílica ativa em pastas com relação a/a 0,25 e 0,30 na resistência à compressão, em corpos de prova submetidas ao ensaio de carbonatação.

Fonte de Variação	GL	SQ	MQ	Teste F	Significância – p	Significante
Constante	1	156095,2	156095,2	6203,500	0,000000	
Relação a/a	1	43,5	43,5	1,729	0,213175	Não
Meio	2	4,7	2,3	0,092	0,9123328	Não
Relação a/a*Meio	2	1,4	0,7	0,027	0,973549	Não
Erro	12	301,9	25,2			

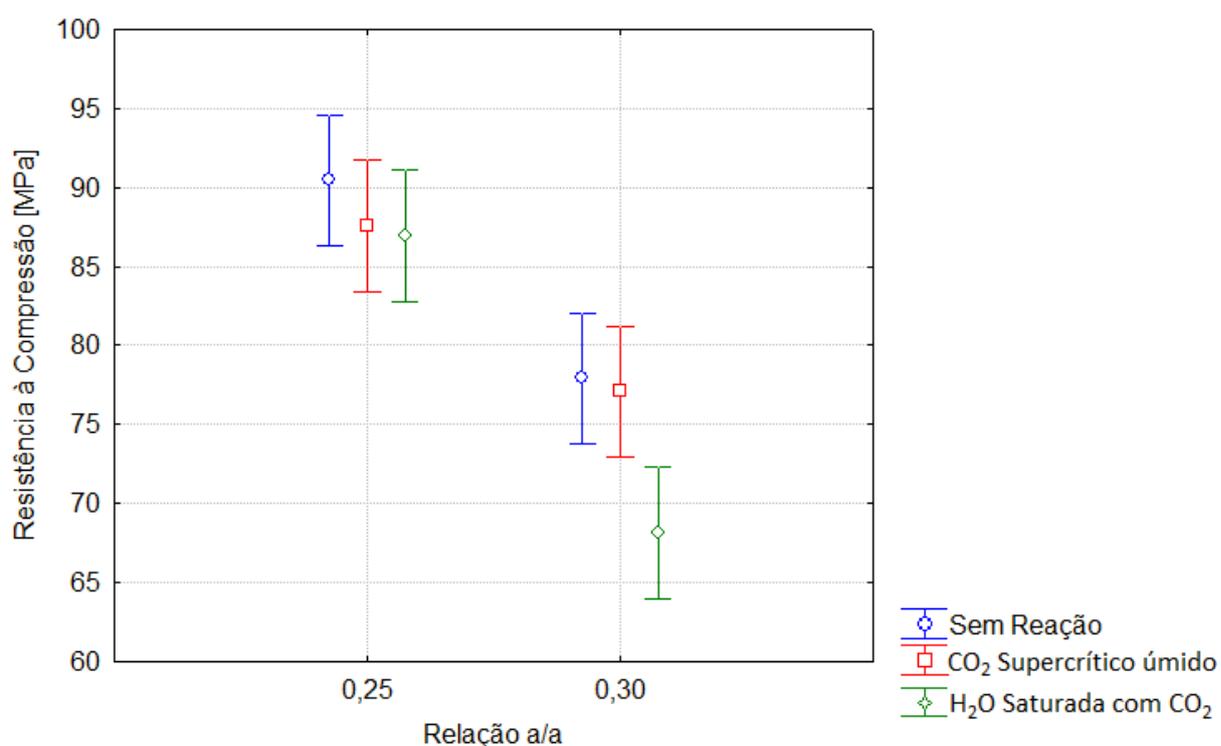


Figura 5.83: Influência da interação do meio de degradação e dos teores dos aditivos incorporados em conjunto na resistência à compressão em pastas com relação a/a 0,30 e incorporação dos aditivos estudado em conjunto.

5.5. Análise TGA

As Figuras 5.84; 5.85; 5.86 representam as curvas termogravimétricas dos ensaios de TGA das pastas de relação a/a 0,44 a 0,25, íntegras e em meio água

saturada com CO₂ supercrítico, ambiente este que gerou as maiores camadas de degradação em todos os casos estudados.

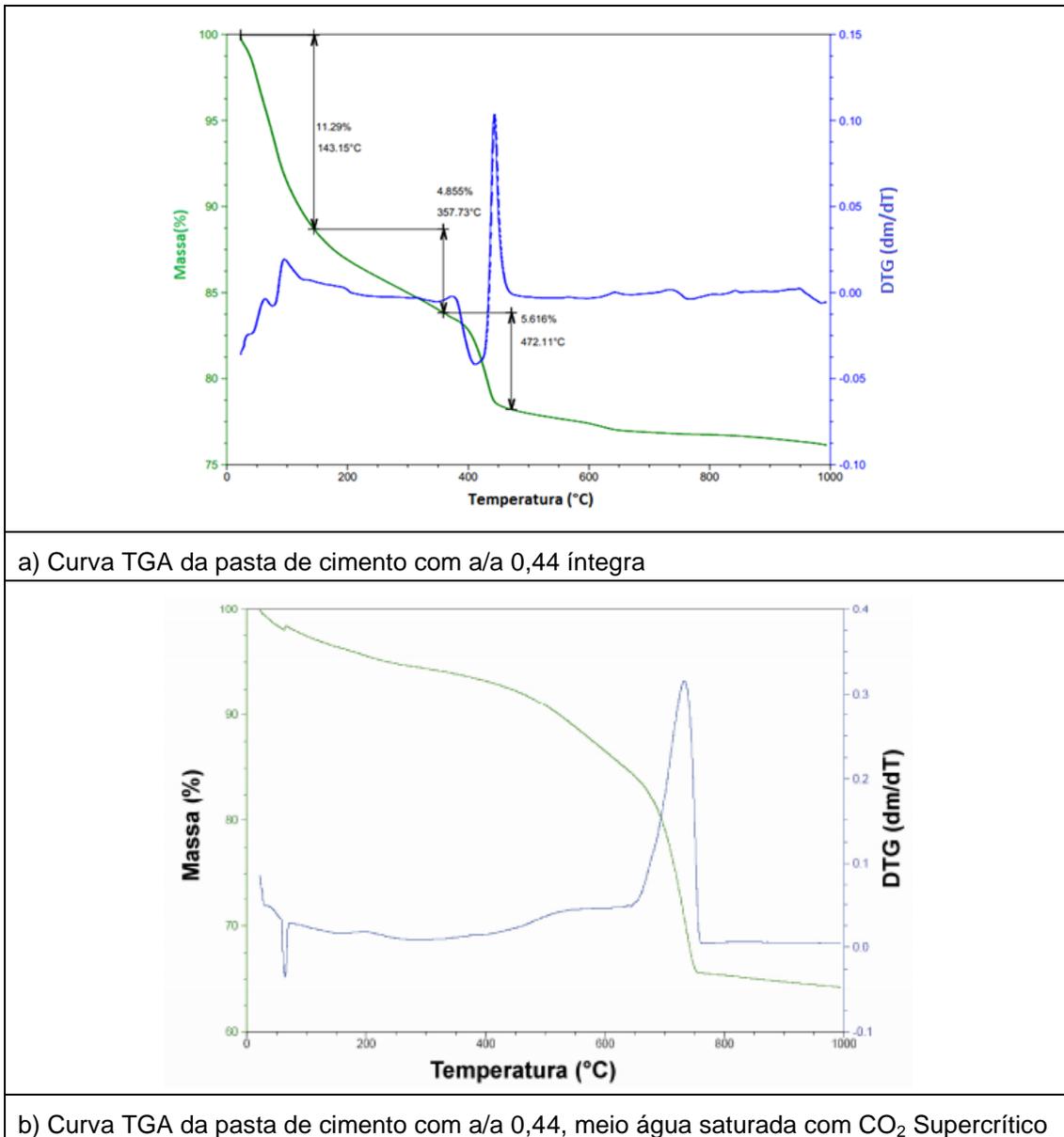
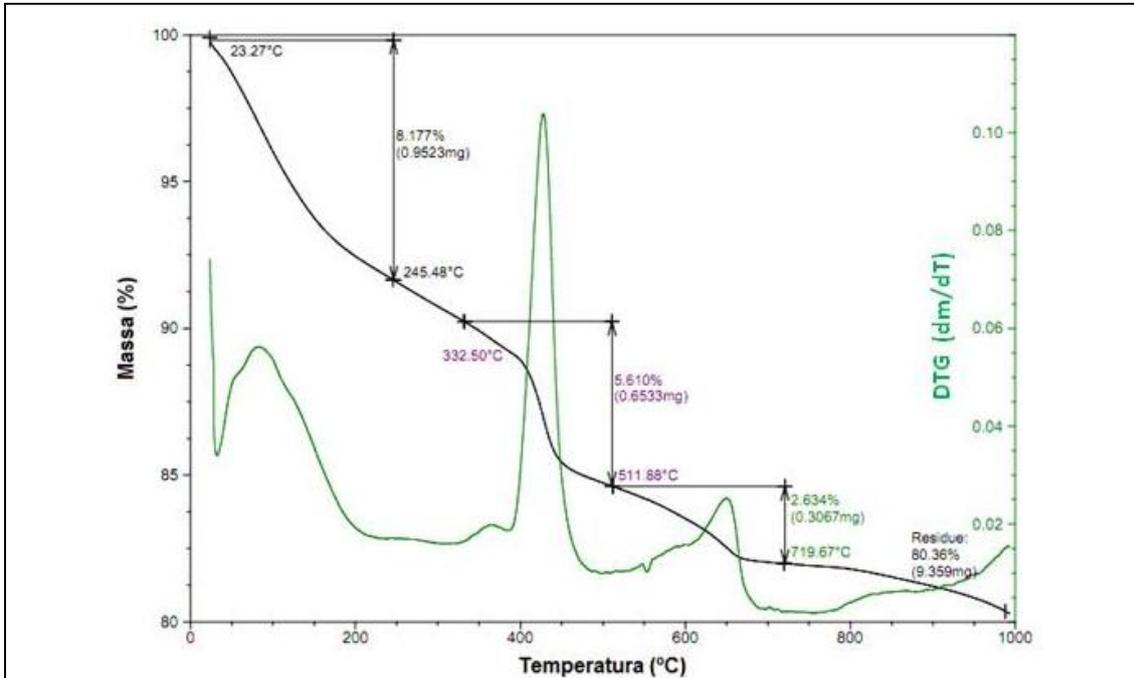


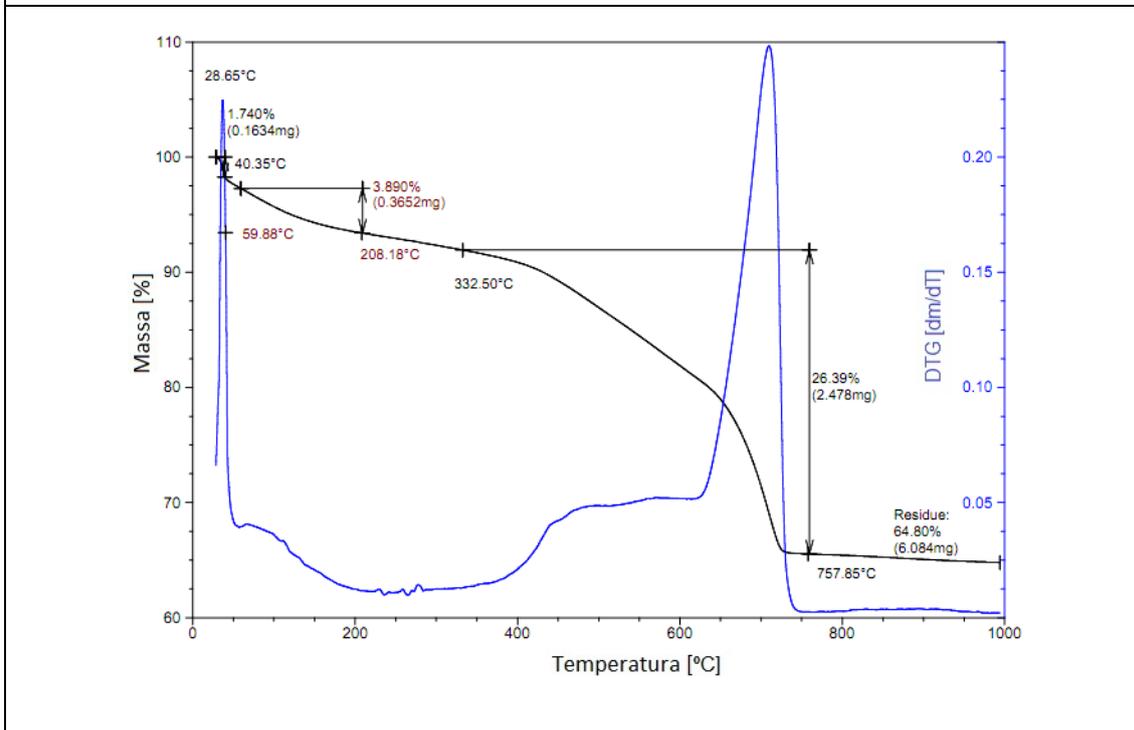
Figura 5.84: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,44.

A redução de massa da pasta de cimento no estado endurecido observada, no intervalo entre 25 °C e 357°C, se deve pela evaporação da água adsorvida, pela desidratação parcial do C-S-H e pela dessorção de água do α -C₂SH (YE *et al.*, 2007 e RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Já a decomposição do Ca(OH)₂ é representado pelo pico endotérmico que se inicia em temperaturas próximas a 400°C. Segundo (YANAGISAWA *et al.* (2006) e YE *et al.* (2007), entre 420 °C e 650° C ocorre a

desidratação final e a decomposição do C-S-H e do hidróxido de cálcio. O carbonato de cálcio, presente em grande escala na camada alterada quimicamente, devido ao ataque ácido do CO_2 , decompõem-se entre 660°C e 800°C , mostrado pelo pico mais intenso da curva de DTG.



a) Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,30 íntegra



b) Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,30, meio água saturada com CO_2 Supercrítico

Figura 5.85: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,30.

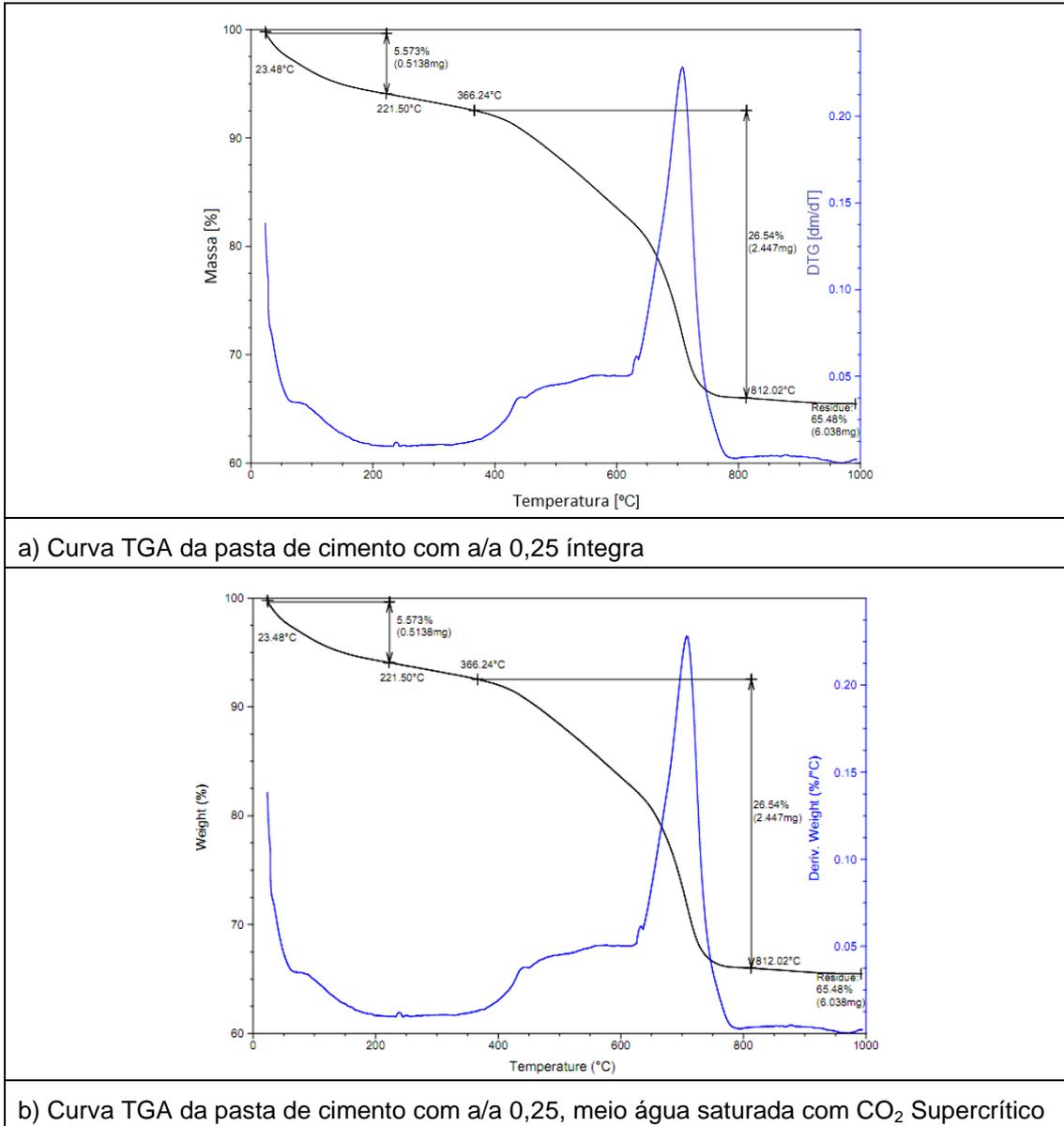


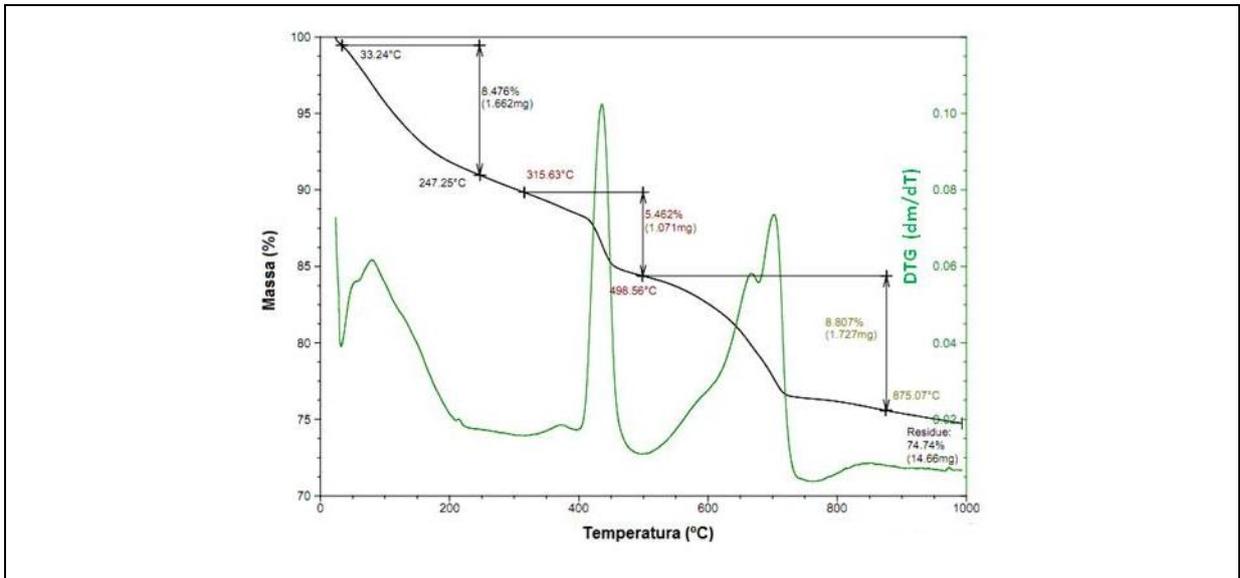
Figura 5.86: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25.

Observa-se que a quantidade de material decomposto entre 25° C e 357 °C reduz com a diminuição da quantidade de água empregada na mistura. Para pastas com a/a de 0,44 a 0,25, observamos uma queda da massa destes compostos variando de 16,90% até 13,10%. Isto se dá devido a redução da quantidade de água disponível na mistura e conseqüente redução deste material no C-S-H e no α -C₂SH.

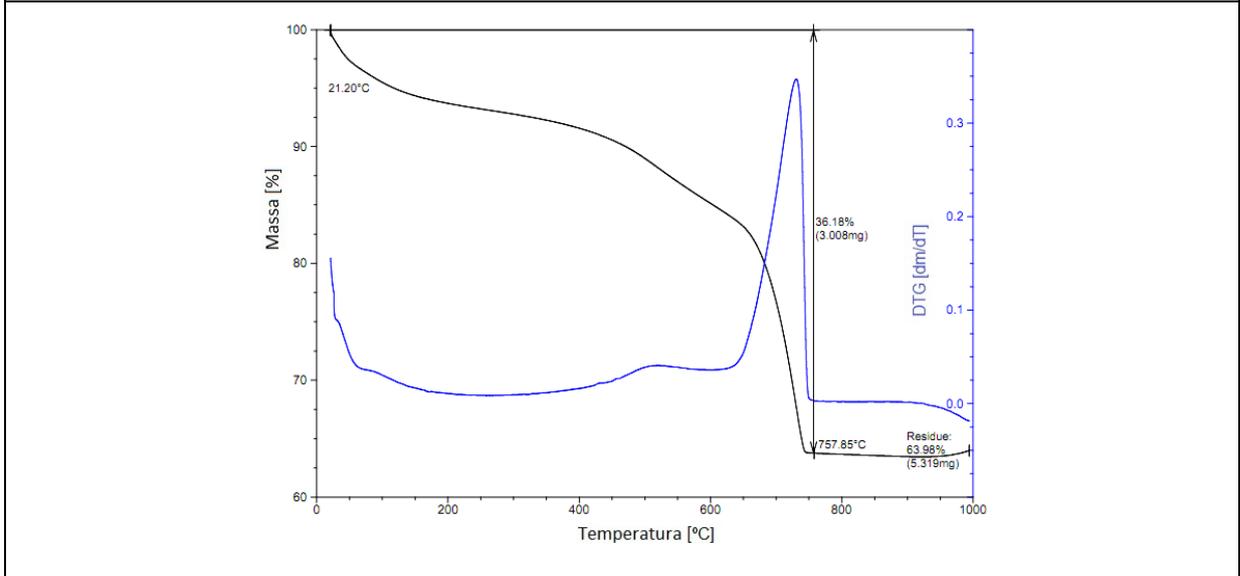
Também se observa que a quantidade de Ca(OH)₂, produzida durante a hidratação é menor devido à redução do teor de água disponível na mistura. Sabe-se que este componente é o primeiro a ser degradado pelo ataque ácido provocado pela presença de CO₂ supercrítico. Aliado com a densificação da matriz cimentícia

devido a redução da quantidade de água, justifica-se que nas pastas com uma menor relação a/a desenvolve-se uma resistência maior frente ao ataque ácido.

A Figura 5.87 apresenta a curva de TGA da pasta com relação a/a 0,44 com o emprego de 1% de aditivo desincorporador de ar. Esta incorporação levou a uma redução de 16,90% para 10,88%, na quantidade de produtos decompostos na faixa de temperatura de 25 °C a 357 °C. Também, pode-se observar um pequeno decréscimo na quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (de 5,6%, para relação a/a 0,44, para 5,5%) no pico endotérmico a 425°C.



a) Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar (1%), íntegra



b) Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar (1%), meio água saturada com CO_2 Supercrítico

Figura 5.87: Curva TGA da pasta de cimento relação a/a 0,44 e aditivo desincorporador de ar (1%).

Entretanto existe um pico endotérmico a 650 °C, que não é observado na pasta de cimento sem a incorporação do aditivo. Segundo YE *et al.*(2007) e FORDHAM e SMALLEY (1985), esta redução de massa pode ocorrer devido à desidratação e à desidroxilação de diversos componentes, como o C-S-H e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Conforme resultados do ensaio de carbonatação, essa menor teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formado durante a hidratação, além do incremento da densidade da pasta devido à eliminação das bolhas de ar, resultam em um leve incremento na resistência ao ataque ácido provocado pelo CO_2 supercrítico.

A incorporação de sílica ativa resulta em alterações dos produtos hidratados, como pode ser observado nas Figuras 5.88. Observa-se que existe uma menor quantidade de água disponível, resultando numa redução da quantidade de perda de massa observada no intervalo de 25 °C a 357 °C. Também ocorreu uma redução na quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado na hidratação da pasta de cimento, devido as reações pozolânicas desenvolvidas pela sílica ativa.

Entretanto, essa redução da quantidade de CaOH formado leva uma queda na resistência ao ataque ácido em presença de CO_2 . Isto se dá pela acidificação da água de poro e a falta da precipitação de carbonato de cálcio, que não sela os vazios permeáveis, e conseqüentemente não retarda a chegada do ácido carbônico em zonas ainda não degradadas.

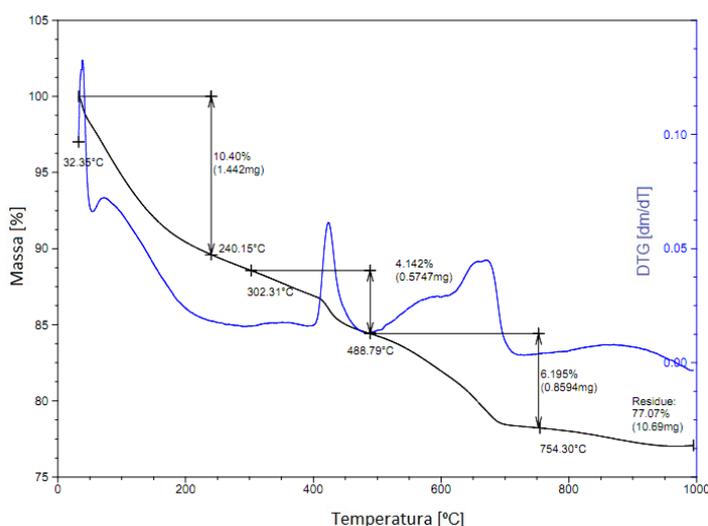


Figura 5.88: Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e sílica ativa (20%), íntegra

Já na Figura 5.89, pode-se observar, através da perda de massa representada pelo pico endotérmico a 750 °C, que o ataque ácido gera zonas degradadas com uma maior quantidade de carbonato de cálcio do que a observada em pastas de mesma relação a/a puras.

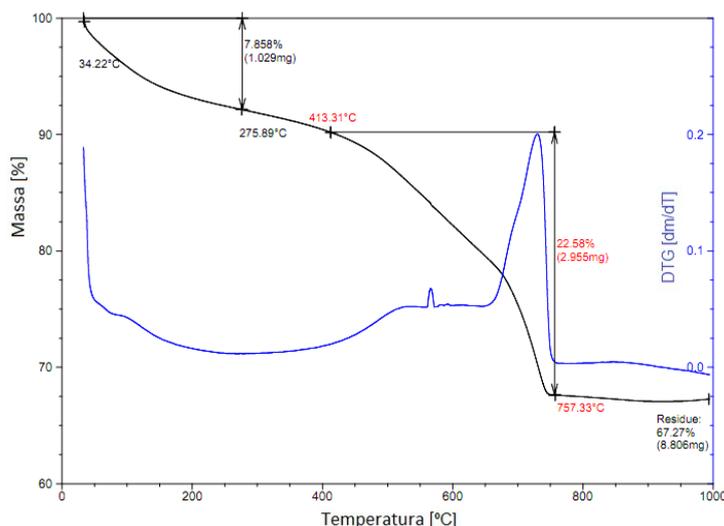


Figura 5.89: Curva TGA da pasta de cimento com a/a 0,44 e sílica ativa (20%), meio água saturada com CO₂ Supercrítico.

As Figuras 5.90 e 5.91 representam a curva termogravimétrica das pastas com relação a/a 0,25 e a incorporação de aditivo redutor de água nos teores de 0,07%, e 0,21%. Comparando com a Figura 5.86 (a), observa-se uma redução da massa dos compostos degradados no intervalo de 25 °C e 357 °C de 13,10% (a/a 0,25) para 10,58% em quantidades pequenas de aditivo e 9,42%, para teores mais elevados. Já a quantidade decomposta de Ca(OH)₂ e C-S-H, entre 310 a 512°C, aumentou de 6,372% para 9,31%, em pastas com 0,07% de aditivo e 9,00% com 0,21%. Desta maneira, confirma-se que a quantidade de redutor, além de influenciar na porosidade, também altera a formação dos produtos hidratados, e consequentemente, na resistência ao ataque ácido do CO₂.

Ao se aumentar a quantidade de água na mistura (a/a 0,35) e incorporar o aditivo redutor de água, observa-se, que a quantitativos de fases decompostas pelo ensaio (Figura 5.92), tem valores um pouco maiores do que os observados na pasta com mesmo teor de aditivo e relação a/a menor.

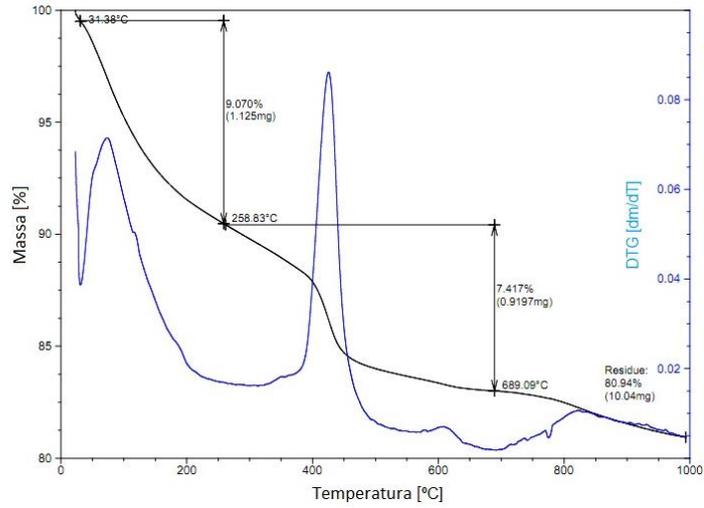


Figura 5.90: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água 0,07%.

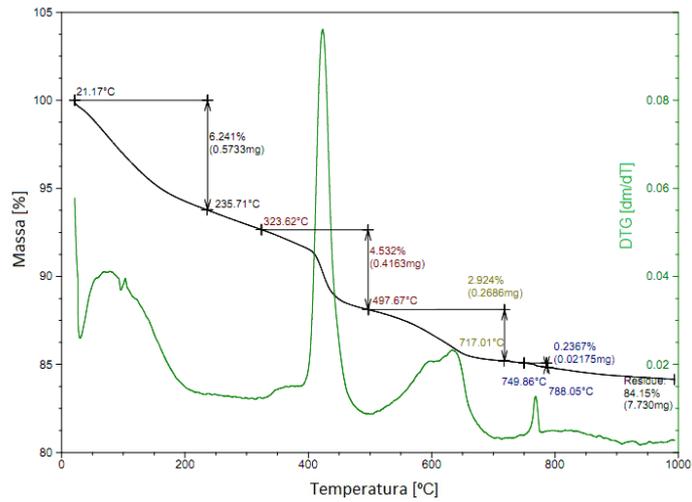


Figura 5.91: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25 e aditivo redutor de água 0,21%.

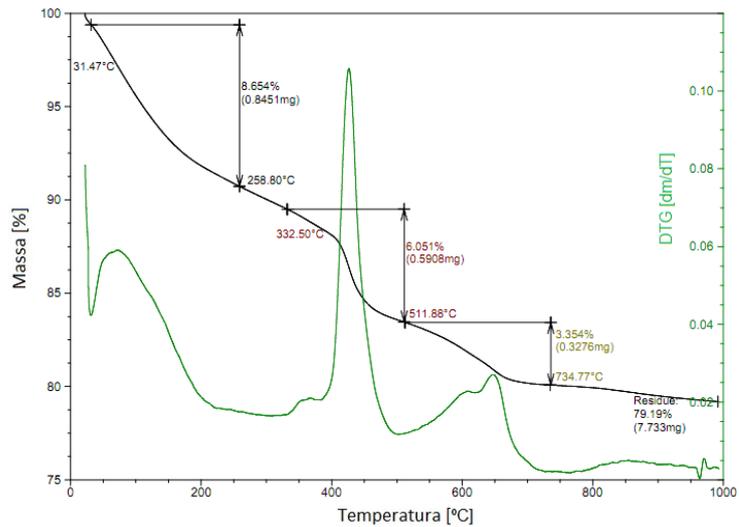


Figura 5.92: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,35 e aditivo redutor de água 0,07%.

Segundo a Figura 5.93, ao se incorporar todos os aditivos em conjunto, 1% de desincorporador de ar, 20% de sílica ativa e 0,21% de redutor de água, segundo análise de TGA, resulta na formação uma microestrutura com menos quantidade de água entre as lamelas dos C-S-H, e de Ca(OH)_2 , como observado pelo decréscimo da quantidade de massa consumida nos intervalos de 16,90% para 13,21% e 5,62% para 3,13, respectivamente.

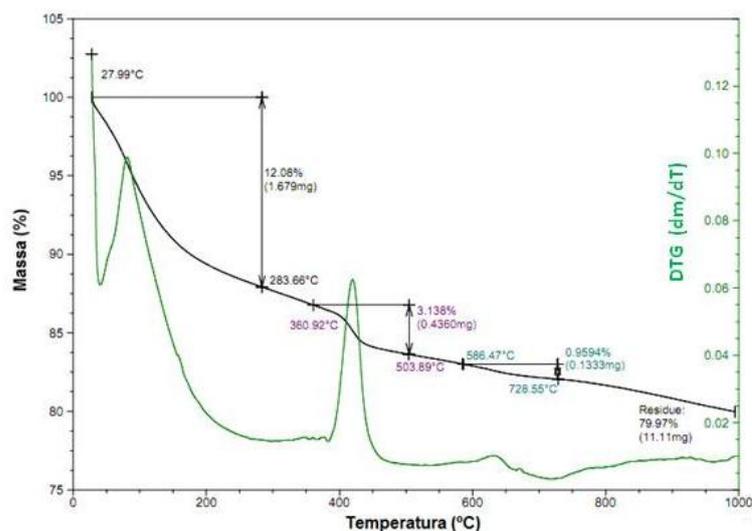


Figura 5.93: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,25, desincorporador de ar 1,00%, sílica ativa 20% e aditivo redutor de água 0,21%.

Desta maneira, pode-se afirmar que a quantidade de água influencia na formação de Ca(OH)_2 , e que a presença dos aditivos, em especial a sílica ativa, através da reação pozolânica, influencia para a formação de estruturas com uma menor quantidade de portlandita,. Sendo este composto o primeiro degradado no ataque ácido provocado pela presença de CO_2 , contribui para o incremento da resistência a ambientes com características encontradas em poços de exploração de hidrocarbonetos. Também acredita-se, que os efeitos nocivos da redução da reserva alcalina, provocada pela reação pozolânica, observada nas pastas com a incorporação de apenas sílica, é compensada pelo incremento da densidade da pasta de cimento endurecida.

Como pode ser observado na Figura 5.93, o aumento de água disponível na mistura (a/a 0,30) e a incorporação de todos os aditivos, a quantidade de Ca(OH)_2 decomposta no pico 425°C é de 4,024% da amostra submetida ao ensaio.

Comparando com a pasta com a/a 0,25 e todos os aditivos, apresentou uma quantidade de portlandita cerca de 1% maior. Uma maior quantidade deste composto explica a camada de degradação mais profunda na pasta mistura com a/a 0,30 e todos os aditivos empregados em conjunto.

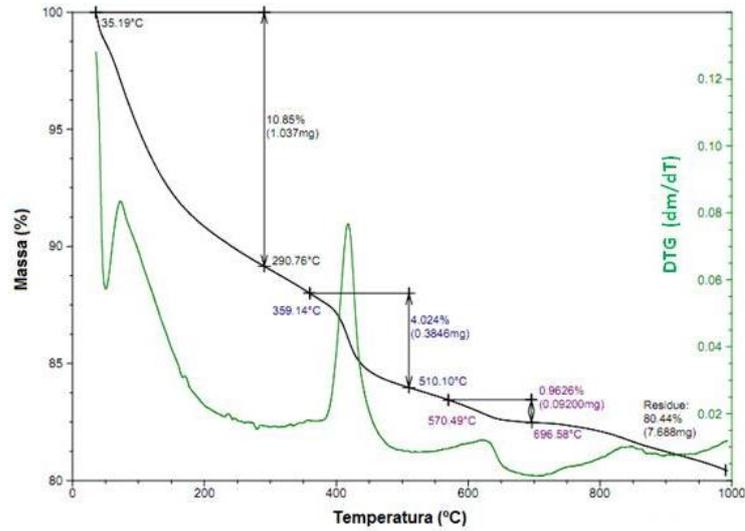


Figura 5.94: Curva TGA da pasta de cimento com relação a/a 0,30, desincorporador de ar 1,00%, sílica ativa 20% e aditivo redutor de água 0,14%.

6. CONCLUSÕES

Realizaram-se experimentos tendo como principal finalidade definir a influência da incorporação dos aditivos desincorporador de ar, redutor de água e sílica ativa na resistência da pasta ao ataque ácido imposto pela presença de CO₂ supercrítico no meio. Esses efeitos foram avaliados em termos de profundidade da camada de degradação e resistência à compressão, tanto dos aditivos empregados individualmente ou em conjunto.

Desta maneira, nas condições de pressão (15 MPa) e temperatura (70 °C), e os dois meios distintos (CO₂ supercrítico úmido e H₂O saturada com CO₂ supercrítico) empregados neste trabalho, observou-se que:

- a influência mais significativa para a redução da taxa de degradação foi a redução da quantidade de água da mistura, devido o incremento da densidade da pasta endurecida e da redução da permeabilidade e porosidade. As pastas com relação a/a 0,25 apresentaram melhor desempenho tanto na resistência à degradação ao ataque químico quanto na resistência à compressão;

- a incorporação do aditivo redutor de água influencia de maneira significativa na resistência à degradação da pasta devido ao ataque ácido na presença de CO₂ supercrítico. Quanto maior é a quantidade empregada, mais profunda é a camada de degradação;

- o aditivo desincorporador de ar influenciou de maneira positiva na resistência ao ataque ácido devido a presença do CO₂. Teores mais elevados conduzem a resistências mecânicas e químicas mais elevadas;

- a presença de sílica ativa, como adição, leva a redução da resistência à degradação pelo CO₂ supercrítico. Apesar disso, pode-se afirmar que teores intermediários (15%), apresentam desempenhos superiores dos que os observados nos quando se emprega 10 ou 20%;

- a incorporação dos aditivos em conjunto apresentou um desempenho muito superior, frente ao ataque ácido na presença de CO₂ supercrítico, quando comparado com a pasta padrão (a/a 0,44), as pastas de mesma relação a/a sem a incorporação de qualquer substância além de cimento e água;

- novamente, quando se incorpora os aditivos em conjunto, a quantidade de água é o fator que mais influencia. A mistura com uma menor relação a/a 0,25 apresentou melhor desempenho do que a pasta com a/a 0,30;

- para todas as pastas estudadas a região de degradação foi composta por duas partes: a zona carbonatada e a zona bicarbonatada. A zona de dissolução não foi observada por microscopia óptica ou eletrônica de varredura;

- a quantidade de cristais de carbonatos de cálcio e dos silicatos de cálcio hidratado, e suas morfologias, precipitados na superfície dos corpos de prova, após o ensaio de carbonatação estão correlacionadas com a resistência ao ataque ácido da pasta. Quanto menor é a resistência do composto cimentício, mais numerosos são os cristais formados;

- a quantidade de hidróxido de cálcio desenvolvido durante a hidratação do cimento, influencia diretamente no desempenho da pasta frente ao ataque químico em presença de CO₂. Entretanto, quando se empregou o uso de todos os aditivos em conjunto, a resistência ao ataque ácido aumentou, devido a redução da porosidade da pasta resultante;

- pastas com menor quantidade de água desenvolveram resistências à compressão mais elevadas. Independentemente da relação água/aglomerante, a incorporação dos aditivos desincorporador de ar e sílica influenciou no incremento dessa propriedade. Quanto maior o teor, maior foi a capacidade de suportar solicitações externas de compressão;

- as alterações na microestrutura da pasta impostas pelo ataque ácido do CO₂ durante o ensaio de carbonatação, de modo geral não proporcionou variações significativas na resistência à compressão de todas as pastas estudadas.

Desta maneira, para que ocorra o incremento da resistência ao ataque ácido, deve-se escolher os materiais que resultem em uma microestrutura com a menor porosidade possível. O emprego de relações a/a de 0,25 a 0,30, um aditivo desincorporador de ar em teores que eliminem todas as bolhas formadas durante a

homogeneização da pasta (próximo a 1%), resultam em misturas com boa densidade e desempenho. A incorporação de um material fino, como a sílica ativa, em teores entre 15% e 20%, pode reduzir ainda mais os poros da microestrutura. Entretanto, se faz necessário o emprego dos aditivos redutores de água, em teores necessários para que a mistura atinja a fluidez adequada.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros a partir deste trabalho podem ser citados:

- determinação do teor ótimo das variáveis: Relação água/aglomerante, aditivo redutor de água; desincorporador de ar e sílica ativa;
- estudo da influência dos aditivos através da medição das porosidades das misturas no estado endurecido através de intrusão de mercúrio ou outro método de medição válido;
- estudo da influência dos aditivos através na microestrutura da pasta através de difração de raio x e outras técnicas de caracterização válidas;
- estudo da influência dos aditivos na reologia da mistura;
- resistência ao ataque ácido em períodos de exposição maiores;
- variação de pressão e temperatura;
- verificação do comportamento de pastas aditivadas em meio salino;
- verificação do comportamento das pastas aditivadas ao ataque de sulfatos;
- emprego de outros aditivos como aditivos impermeabilizantes;
- fator econômico, emprego de aditivos redutores de água mais baratos, a base de lignosulfonatos, melamina e naftaleno;
- estudos em campo: cimentação de um poço piloto;
- influência da temperatura e da pressão na cura de sistemas cimentícios aditivados;
- influência da presença da pasta aditivada na corrosão de casings;
- correlação do ensaio de carbonatação e o desempenho em campo.

8. BIBLIOGRAFIA

ABDELRAZIG, B. E. I., BONNER, D. G., NOWELL, D. V., DRANSFIELD, J. M. and EGAN, P.J. **The solution chemistry and early hydration of ordinary Portland cement pastes with and without admixtures.** Thermochemica Acta. 340-341, p 417-430, 1999.

ACRIVOS, A. **Shear-induced particle diffusion in concentrated suspensions of non-colloidal particles,** J Rheol, n. 39, p. 813 – 824, 1945

AIAD, I. **Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes.** Cement and Concrete Research, n. 33, p. 1229–1234, 2003.

AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho.** 1. ed. São Paulo: PINI, 2000. 667 p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Specification for cements and materials for well cementing: Specification.** API SPEC 10A. Washington, 2002. 45 p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API SPEC 10B2:Specification for cements and materials for well cementing: Specification.** Washington, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150:Standard specification for Portland cement.** Philadelphia, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 618:Standard test method for fly ash and raw or calcined natura pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete.** Philadelphia, 1991.

AMYX, J. W.; BASS, D. M., JR; WHITING, R. L. **Petroleum reservoir engineering: Physical properties**. McGraw-Hill Classic Textbook Reissue. Estados Unidos, 1960.

ANDRADE, J. J. O. ; BOLDO, G. C. . **Emprego do pó de pedra em substituição parcial e total ao agregado miúdo na confecção do concreto: avaliação da resistência à compressão através da análise de variância (ANOVA)**. In: 53o Congresso Brasileiro do Concreto, 2011, Florianópolis. Anais do 53o Congresso Brasileiro do Concreto, 2011. p. 18p.

ANSTICE, D.J.; PAGE, C.L.; PAGE, M.M. **The pore solution phase of carbonated cement pastes**. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 377-383, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732:Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733:Cimento Portland de alta resistência inicial**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736:Cimento Portland pozolânico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.**NBR 9826:Preparação e homogeneização das pastas de cimento destinado à cimentação de poços petrolíferos**. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9827: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Determinação do conteúdo de água livre**. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9828:Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Determinação da resistência à compressão - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9829:Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Determinação do tempo de espessamento - Método de ensaio.**Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9830:Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Determinação das propriedades reológicas - Método de ensaio.**Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831:Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: Requisitos e métodos de ensaio.**Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: **Materiais pozolânicos - Especificação.**Rio de Janeiro, 1992.

BACHU, S. **Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for siteselection in response to climate change.** Energy Conversion & Management, v. 41,p. 953-970, 2000.

BACHU, S. **Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change.** Energy Conversion and Management, v. 41, 9, p. 953-970, 2000.

BACHU, S. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space.** Energy Conversion and Management, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

BACHU, S. **Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change.** Environmental Geology, v. 44, p. 277–289, 2003.

BACHU, S. **CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, 2, p. 254-273, 2008.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution.** Energy Conversion and Management, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

BACHU, S.; GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H. **Aquifer disposal of CO₂ hydrodynamic and mineral trapping.** Energy Conversion and Management, v. 35, 4, p. 269-279, 1994.

BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. **Characterizing curing-cement slurries by permeability, tensile strength, and shrinkage.** SPE Drill. & Completion, v. 14 n° 3, 1999.

BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. **Geological storage of carbon dioxide.** Geological Society, London, Special Publications, v. 233, p. 87-106, 2004.

BANFILL, P. F. G. **Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials.** Construction and Building Materials, v. 8, n. 1, p. 43-49, 1994.

BARLET-GOUÉDARD, V. **Well technologies for CO₂ geological storage: procedures for long term integrity.** In: International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change: 2006, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. **Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂ – resistant cement.** Oil and Gas Science and Technology, v. 62, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. **A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment.** In. J. Greenhouse Gas Control, 2008.

BAZĂNT, P. Z. and KAPLAN, M. F. **Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models.** 1th ed. Essex: Longman Group, 1996.

BENGE, G. **Cement designs for high-rate Acid gas injection well.** International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 21 - 23 November 2005.

BENGE, B. **Improving wellbore seal integrity in CO₂ injection wells.** Energy Procedia 1, p. 3523 - 3529, 2009,

BENSON, S. M. **Overview of geologic storage of CO₂ carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations,** Results from the CO₂ Capture Project , p. 665-672, Elsevier B.V, 2005.

BENSTED, J. **A. Simple retarder response test for oil well cements at high temperature.,** Cement and Concrete Research V.23, p 1245, 1993.

BENSTED, J. **S-curve effect in oilwell cement compressive strength development under hydrothermal conditions.** Cement and Concrete Research, v. 25, 2, p. 240-242, 1995.

BERTOS, M. F.; SIMONS, S.J.R.; HILLS, C.D.; CAREY, P.J. **A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂.** Journal of Hazardous Materials, v. 112, 3, p. 193-205, 2004.

BETTIOLLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland.** Tese - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BEZERRA, U. T. **Compósitos Portland-Biopolímero para Cimentação de Poços de Petróleo**. 278 p. Tese - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BLANCO-VARELLA, M. T.; PALOMO, A.; PUERTAS, F.; VÁZQUEZ, T. **CaF₂ and CaSO₄ in White cement clinker production**. Advances in Cement Research. V.9, p. 105-113, 1997.

BICZOK, I., Corrosion y proteccion del hormigon, Ed. Urmo. Bilbao, 1972.

BIRD, R.B., GANCE, D., YARUSSO, B.J., **The rheology and flow of viscoplastic materials**. Reviews in Chemical Engineering., v. 1, p. 1 – 70, 1982.

BISHOP, M., BOTT, S.G., BARRON, A.R. **A new mechanism for cement hydration inhibition: solid state chemistry of calcium nitrilotris (methylene) triphosphonate**. Chemistry of Materials. 15, p. 3074-3088, 2003.

BOSMA, M., SCHWING, A. **Improved experimental characterization of cement/rubber zonal isolation materials**, SPE paper 64762, 2000.

CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; TEIXEIRA, K. de C.; CONCEIÇÃO, A. C. F. **Curso básico sobre cimentação primária**. Petrobrás. Novembro de 2002.

CANADIAN ASSOCIATION OF OILWELL DRILLING CONTRACTORS. **Handbook of oil well drilling- Equipment and Supplies**. Canadian Association of oilwell Drilling Contractors, R1.1 – R1.3, 2002.

CAILLY, B.; LE THIEZ, P.; EGERMANN, P.; AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. **Geological Storage of CO₂: a state of the art of injection processes and technologies**. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, v. 60, No. 3, p. 517-525, 2005.

CAO, Y. and DETWELLER, R. J. **Backscattered electron imaging of cement pastes cured at elevated temperatures.** In: Cement and Concrete Research v. 25. p. 627-638, 1995.

CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A. e CONCEIÇÃO, A. C. F. **Curso básico sobre cimentação primária.** Rio de Janeiro: Petrobras, 2002.

CAREY, J. W.; WIGAND, M.; CHIPERA, S. J.; WOLDEGABRIEL, G.; PAWAR, R.; LICHTNER, P. C.; WEHNER, S. C.; RAINES, M. A.; GUTHRIE JR., G. D. **Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 1, 1, p. 75-85, 2007.

CASCUDO, O.; CARASEK, H.; HASPARYK, N. P. **Microestrutura dos materiais cerâmicos.** In Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. V. 1. Cap 11, p. 321-350. São Paulo, 2007.

CELIA, M. A., S. BACHU, J. M. NORDBOTTEN, S. GASDA, H. K. DAHLE. **Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs.** In: E.S.Rubin, D.W.Keith and C.F.Gilboy (Eds.), Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations, IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, v. 1, 2004.

CHADWICK, R. A., HOLLOWAY, M.S., BROOK & G.A. KIRBY. **The case for underground CO₂ sequestration in northern europe.** Geological Storage of Carbon Dioxide, Geological Society, London, 2004.

CHEMICLOGIC, 1990

CHOUGNET, A.; AUDIBERT-HAYET, A.; MOAN, M.; LÉCOLIER, E. GUICHARD, B. **Cemente-polymer composites for oilwell cementing.** Oil & Gas Science and Technology, Volume 64, N° 5, pp 583-595, 2009.

COELHO, A., **Canhoneio e Perfilagem**. Disponível em [HTTP//acd.ufrj.br](http://acd.ufrj.br). Acesso em 13 de dezembro de 2008.

COLLEPARDI, M., **Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete**. Cement and Concrete Composites, Vol.20, p. 103-112, 1998.

COPPOLA, I. **Rheology and mix proportioning of self-compacting concretes**. Industria Italiana del Cemento, v. 71, n. 2, p. 152-163, Feb. 2001.

CORREIA, R. F.. **Avaliação mecânica e estrutural de pastas cimentícias para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

COSTA, J. C.C.. **Cimentação de poço de petróleo**. Monografia - Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, LENEP/CCT/UENF, Macaé, 2004.

COUSSOT, P., ANCEY, C. **Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular paste**. Phys. Rev. Lett., v. E 59, p. 4445 – 4457, 1999.

COUSSOT, P., PIAU, J.-M., **A large-scale coaxial cylinder rheometer for the study of the rheology of natural coarse suspensions**. J Rheol., n. 39, p. 105 – 124, 1995.

CROOK, R. Chapter 9 – **Cementing**. Petroleum Engineering Handbook. Editor Lake L. W.; Society of Petroleum, 2006. 1703p. 2006.

CUNHA, P.; Santarosa, C. S. **Desenvolvimento tecnológico em seqüestro de carbono na Petrobras**. In: Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

ÇOLAK, A. **Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan**. Cement and Concrete Research 33 p.585–593, 2003.

DAL MOLIN, D.C.C.; KULAKOWSKI, M.P.; RIBEIRO, J.L.D. Contribuições ao planejamento de experimentos em projetos de pesquisa de engenharia civil. **Ambiente Construído**, v. 5, n. 2, p. 37-49, 2005.

DALLA VECCHIA, F.. **Avaliação da degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul.

DEAN, G. D., TORRES, R, S., **Novel cement system for improved zonal isolation in steam injection wells**. SPE 78995. 2002

DE MILITO, J. A. **Avaliação do Comportamento de pastas de gesso com cimento Portland e sílica ativa para revestimento**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 228p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Arquitetura e Construção.

DU, L., FOLLIARD, K. J. **Mechanisms of air entrainment in concrete**, Cement and Concret eResearch 35 (2005)1463–1471.

DUGUID, A.; RADONJIC, M.; BRUANT, R.; MANDECKI, T.; SCHERER, G.; CELIA, M.. **The effect of CO₂ sequestration on oil well cements**. In: Vancouver GHGT-7, 4p, 2004.

DUGUID, A.; Radonjic, M.; Bruant, R.; Mandecki, T.; Scherer, G.; Celia, M. **The effect of CO₂ sequestration on oil well cements**. In: Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration: 2005, Alexandria, Virginia – USA. Anais...Alexandria, Virginia – USA, 2-5 de maio de 2005.

ENU – Divisão de Energia Nuclear: Hidrogênio, Biomassa e Seqüestro de CO₂, disponível em: <http://www.ieav.cta.br/enu/yuji/hidrogenio.php> , 2003. Acesso em Set/2008.

EPRI. **Enhanced oil recovery scoping study**. Palo Alto, CA: TR - 11386, 1999.

EUROPEAN CARBON DIOXIDE NETWORK: **Capturing and storing carbon dioxide technical lessons learned**, 2006, disponível em: <http://igitur-archive.library.uu.nl/chem/2006-1201-213636/Damen%20Technical%20Lessons.pdf>, acesso em Ago/2008.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carrey, P.J. **A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂**. Journal of Hazardous Materials. p. 193-205, 2004.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R., 2001. **The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete**. Cement and Concrete Research 31 p. 245-255, 2001.

FIGUEIREDO, M. A. **Rhealiability of carbon dioxide storage**. Tese de doutorado. Engineering Systems Division Massachusetts Institute of Technology. 2007

FLATT, R.J.; HOUST, Y.F. **A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers**. Cement and Concrete Research, n. 31(8), p. 1169 – 1176. 2001.

FREITAS, J. J., **Validação de uma metodologia de ensaio de resistência ao cisalhamento para avaliação da aderência de interfaces revestimento metálico-bainha de cimento aplicada a poços de petróleo**, 2007, Dissertação (mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil, Natal, 2007.

GANDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. **On the rheological parameters governing oilwell cement slurry stability**. Annual transactionsof the nordic rheology society, v. 12, 2004.

GALE, J. **Geological storage of CO₂: What's known, where are the gaps and what more needs to be done**, in PROC. SIXTH INT'L CONF. GREENHOUSE GAS CONTROL TECHS. (J. Gale & Y. Kaya) eds. 2000.

GALE, J. **Using coal seams for CO₂ sequestration**. *Geologica Belgica*, 7, p. 1–2, 2004.

GALE, J. **Why do we need to consider geological storage of CO₂. Geological Storage of Carbon Dioxide**, Geological Society, London, 2004.

GALE, J. **The Sleipner Project. and monitoring experiences**. IEA Greenhouse Gas R&D Programme. In: 2nd Nova Scotia Energy Research and Development Forum 24th to 25th Saint Francis Xavier University, Antigonish, Nova Scotia, Canada, 2006.

GARBOCZI, E. J.; BENTZ, D. P.; COVENEY, P. V. **Cellular automaton simulations of cement hydration and microstructure development**. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2, 783-808, 1994.

GARCÍA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia - Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; EL GROUH, N.; HIDALGO, A.; FRAILE, J.; LÓPEZ-PERIAGO, A. M.; ANDRADE, C.; DOMINGO, C. **New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 43, 3, p. 500-509, 2008.

GASDA, S.E.; BACHU, S.; CÉLIA, M.A. **Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin**. *Environmental Geology*, v. 46, n. 6-7, p. 707-720, 2004.

GASDA, S. E.; NORDBOTTEN, J. M.; CELIA, M. A. **Determining effective wellbore permeability from a field pressure test: a numerical analysis of detection limits.** Environmental Geology, DOI 10.1007/s00254-007-0903-7, 2007.

GIAMUSSO, S. E. **Manual do concreto.** São Paulo, Ed.Pini, 1992.

GINNEKEN, L. V.; DUTRÉ, V.; ADRIANSENS, W.; WEYTEN, H. **Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste form.** The Journal of Supercritical Fluids, v.30, 2, p. 175-188, 2004.

GOZALPOUR, F; REN., S. R; Tohidi, B. **CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs.** Oil and Gas Science and Technology. v. 60, p. 537-546, 2005.

GRANDE, F. M. **Fabricação de tijolos modulares de solo-cimento por prensagem manual com e sem adição de sílica ativa.** São Carlos, 2003. 165p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GUILLOT, D. **Well cementing,** Edited by E.B. Nelson, Elsevier, 1990.

HALLIBURTON COMPANY, **Cimentação,** Mossoró, RN. P.120, 1998.

HARTMANN, T.; PAVIET-HARTMANN, P.; RUBIN, J. B.; FITZSIMMONS, M. R.; SICKAFUS, K. E. **The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms.** Waste Management, v. 19, 5, p. 355-361,1999.

HEDDLE G. et al.**The economics of CO₂storage.** 15^o MIT Laboratory for Energy & the Environment Report No. MIT LFEE 2003-003 RP, 2003.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.** São Paulo, Tese (livre Docência)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 231p, 1993

HERZOG H.; COLOMB D. , **Carbon capture and storage from fossil fuel use.** in Encyclopedia Of Energy 277, C.J. Cleveland et al. eds., 2004

HEWLETT, P.C. **Lea's chemistry of cement and concrete**, Editora Butterworth Heineman, 4 ed., Oxford, 2001.

HITCHON, B. **Aquifer disposal of carbon dioxide: hydrodynamic and mineral trapping – proof of concept.** Geoscience Publishing, Alberta, Canada, 1996, 165p.

HODNEA, H., SAASENB, A., O'HAGANA, A.B., WICKA, S.O. **Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries.** Cement and Concrete Research, v. 30, p. 1759 – 1766, ago. 2000.

HOFFMANN. A. T. **Influência da adição de sílica ativa, relação água/aglomerante, temperatura e tempo de cura no coeficiente de difusão de cloretos em concretos.** Dissertação. Porto Alegre, 2001. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

HUET, B.; Fuller, R.; Prévost, J.; Scherer, G. **Development of a geochemical code to assess cement reactivity in CO₂/brine mixtures.** In: Int'l Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage (CO₂SC) Lab, Lawrence Berkeley National: 2006, Berkeley, CA. Proceedings..., 2006.

HUET, B.; Fuller, R.C.; Prévost, J.H. **Development of a coupled geochemical transport code to simulate cement degradation in CO₂saturated brine.** In: 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT8): 2006, Trondheim, Norway. Proceedings..., 2006.

HUSBANT, D.M., MONDY, L.A., GANANI, E., GRAHAM, A.L. **Direct measurements of shear-induced particle migration in suspensions of bimodal spheres,** Rheol Acta, n. 33, p. 185 – 192, 1994.

INTERNATIONAL ENERGY ANNUAL: 2005. **World carbon dioxide emissions from the consumption and flaring of fossil fuels, 1980-2005.** In: The U.S.

Department Energy Information Administration (EIA): Official Energy Statistics from the U.S. Government, 2007.

INTERNATIONAL ENERGY ANNUAL STATISTICS: 2010. **CO₂ emissions from fuel combustion: highlights**. In: The U.S. Department Energy Information Administration (EIA): Official Energy Statistics from the U.S. Government, 2010.

IPCC, 2005: **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change

ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo com vistas à corrosão da armadura**. São Paulo, 1995. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

JACINTO, T. W. B. **Adição de superplastificante e anti-segregante à base de cmc em pastas de cimento para poços de petróleo**. Natal, 2008. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

John, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo, 1995. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo.

JUNG, W. M. *et al.* **Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor**. Chemical Engineering Science, v. 55, p. 733-747, 2000.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P. **Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica**. Cement and Concrete Research, In Press, Corrected Proof, 2008.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P., **Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica.** Cement and Concrete Research 38, pp 660 - 666, 2008

KETZER, J. M. **Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂.** In: Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

KHAN, M. I.; LYNSDALE, C. J. **Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete.** Cement and Concrete Research, v. 32, p. 123-131, 2002.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. **O cimento Portland.** Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações. Capítulo 10. Editor Geraldo Cechella Isaia. 2005, Ibracon, São Paulo.

KIHARA, Y. **A microscopia do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos.** In: Congresso Brasileiro de Cimento, 2, 1990, São Paulo. Anais, São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1990.

KING, M.B.,MUBARAKA.; KIN. J.D.,and BOTT, T.R. **The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide.** J. Supercrit.Fluids 5,296–302, 1992.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo de carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa.** 2002.178 p. Tese. Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. A.; THAULOW, N. **Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions.** Environmental Science and Technology. v. 41, p. 4787- 4792, 2007.

LAKO, P. **Options for CO₂ sequestration and enhanced fuel supply**, Monograph in the Framework of the VLEEM Project, abril 2002.

LE SAOÛT, G., LÉCOLIER, E., RIVEREAU, A., ZANNI, H. **Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures Part I: Class G oilwell cement**. Cement and Concrete Research. v. 36, p. 71– 78, 2006.

LÉCOLIER, E., RIVEREAU, A., LE SAOÛT, G., AUDIBERT-HAYE, A. **Durability of hardened portland cement paste used for oilwell cementing**. Oil Gas Science and Technology. v. 62, p. 335-345, 2007.

LEIGHTON, D., ACRIVOS, A. **The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions**, J Fluid Mech, n. 181, p. 415 – 439, 1987.

LEY, M. T.; FOLLIARD, K. J.; HOVER, K. C. **Observations of air-bubbles escaped from fresh cement paste**. Cement and Concrete Research 39 (2009) 409 – 416

LEY, M. T.; FOLLIARD, K. J.; HOVER, K. C. **The physical and chemical characteristics of the shell of air-entrained bubbles in cement paste**. Cement and Concrete Research 39, 2009, p. 417–425.

LIMA, F. M. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes**. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais). Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

LOSTE, E. et al. **The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies**. Journal of Crystal Growth, v. 254, p 2006-218, 2003.

LYONS, W.C. **Standard handbook of petroleum and natural gas engineering v.1**, Houston, Texas, 1996. 1456p.

LUKE, K. **Phasestudies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C**. Cement and Concrete Research, v. 34, 9, p. 1725-1732, 2004.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Editora Interciência: Petrobras. Rio de Janeiro, 2002.

MAGOT, M.; OLLIVIER, B. and PATEL, B. K. C. **Microbiology of petroleum reservoirs**. Antonie van Leeuwenhoek, v.77, p.103-116. 2000.

MAILVAGANAM, N.P. **Admixture compatibility in special concrets**. In:International Conference On High-Performance Concrete, and Performance and Quality Of Concrete Structures. 2. Gramado. Brasil. 1999. Proceedings

MALHOTRA, V.M.; CARETTE, G.G.; SIVASUNDARAM, V. **Role Of Silica Fume in Concrete: a review**. In. ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY, Athens, 1992. Proceedings, Montreal; CANMET, p. 925-991, 1992.

MANNHEIMER, R.J. **Laminar and turbulent flow of cement slurries in large diameter pipe – a comparison with laboratory viscometers**, in: P.F.G. Banfill (Ed.), Rheology of Fresh Cement and Concrete, E & FN Spon, London, p. 147 – 157, 1991.

MARINI, L. **Geological sequestration of carbon dioxide : thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling**. Amsterdam: Elsevier, 2007, 453p.

MÉDUCIN, F.; NOÏK, C.; RIVEREAU, A.; HAMEL, G.; ZANNI, H. **Oilwell cements: NMR contribution to stablish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H_2O/Ca_3SiO_5** . C.R. Acad. Sci Paris. p. 801-804, 2001.

MÉDUCIN, F.; ZANNI, H.; NOIK, C.; HAMEL, G.; BRESSON, B. **Tricalcium silicate (C_3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °C)**. Cement and Concrete Research, v. 38, 3, p. 320-324, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MEHTA, P. K.; Monteiro, P. J. M. **Concreto. Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo; IBRACON. 2008. 674p.

MELLER, N.; HALL, C.; PHIPPS, J. S. **A new phase diagram for the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O hydroceramic system at 200 °C**. Materials Research Bulletin, Volume 40, Issue 5, p. 715-723, 2005.

METZ, B., O. ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2005.

MIAN, M. A. **Petroleum engineering: handbook for the practicing engineer**. Tulsa, Ok : Penn Well, 1992.

MICHAUX, M.; NELSON, E. B.; VIDICK, B.. **Chemistry and characterization of Portland cement**. In: NELSON, E.B. Well Cementing. Houston: Schlumberger Educational Services, 487p, 1990.

MINDESS, S.; YOUNG. J. F. **Concrete**, 671pp. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1981.

MIRANDA, C. R, **Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. Tese - Instituto Militar de Engenharia. pp 282, Rio de Janeiro, 2008.

MOBERG, R. **The Weyburn CO₂ monitoring and storage project**. Greenhouse, 57, 2–3, 2001.

MOCZYDLOWER, P. **Óleos pesados onshore: desafios e novas tecnologias**. Natal: Slides p.2005.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 5th. New York: John Wiley & Sons, 2001. 684

MORAES, M. K., **Influência da temperatura no Processo de Degradação da Pasta de cimento classe G quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono**. Porto Alegre. 2011. Dissertação de Mestrado. Programa Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, 2009.

MOSKVIN, V. **Concrete and reinforced concrete deterioration and protection**. Mir Publishers, Moscow, 1980.

MOTA, A.L.N, **Estudo de cimentação e estimulação de poços de petróleo**. 2003 48p. Relatório de estágio –Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NASCIMENTO, J. H. O. **Adição de poliuretana não iônica a cimento portland especial para cimentação de poços de petróleo**. Dissertação, 2006. 96 p. Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NAWA, T., EGUSHI, H. and FUKAYA, Y., **Effect of alkali sulfate on the rheological behavior of cement pastes containing a superplasticizer**. Proceedings of the 3th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Malhotra V.M. (Ed.), ACI SP-119, 405-424, 1989.

NEHDI, M., RAHMAN, M.-A. **Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction**. Cement and Concrete Research, v. 34, p. 1993 – 2007, 2004.

NELSON, E.B. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990, 487p.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

- NEWIS, J., SPAULL, A.J.B., **Rheology of concentrated dispersions**, Adv. Colloid Interface Sci., v. 6, p. 173 – 200, 1976.
- NORDBOTTEN, J. M.; CELIA, M. A.; BACHU, S.; DAHLE, H. K. **Semianalytical solution for CO₂ leakage through an abandoned well**. Environ. SciTechnol., 39, p. 602-611, 2005.
- NÓBREGA, A. C. V. **Estudos de durabilidade frente ao ataque ácido de compósitos portland-polímero para cimentação de poços de petróleo**. Tese. Natal, 2008. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008, 193p.
- ODLER, I. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4th edition, Ed. Peter C. Hewlett. P. 241-271, 1998.
- OHTA, A., SUGIYAMA, T.; TANAKA, Y. **Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate based superplasticizers**. In: CANMET/ACI International Conference On Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. 5^o Proceedings. Paris: 1997. p. 359-378.
- OLIVEIRA, V. C. C. **Análise de segurança em operações marítimas de exploração e produção de petróleo**. 2004. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo), Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo.
- PAIVA, M.D.M., **Influência da adição de diatomita nas propriedades reológicas e mecânicas de pastas leves para cimentação de poços petrolíferos depletados**. Natal, RN, 2003, 116p.
- PARCEVAUX, P. A.; PIOT, B.M.; VERCAEMER, C.J. **Cement composition for cementing wells, allowing pressures gas channeling in the cemented annulus to be controlled**. U.S. PATENT 4,537,918, 1985.
- PARSON, E.A.; Keith, D.W., **Fossil fuels without CO₂ emissions**, 282 SCI. p.1053, 1998.

PAULON, V. A. **A microestrutura do concreto convencional**. Editor Geraldo Cechella Isaia. P. 583-604, 2005, Ibracon, São Paulo

PEDERSEN, R. O., SCHEIE, A., JOHNSON, C., HOYOS, J. C., THEROND, E. **Cementing of an offshore disposal well using a novel sealant that withstands pressure and temperature cycles**. SPE 98891. 2006.

PELIPENKO, S.; FRIGAARD, I. A. **Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well**. Journal of Engineering Mathematics, v. 48, p.1-26, 2004.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.. Petrobrás: **Curso básico sobre cimentação primária**. Rio de Janeiro, nov. 2002;

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 1968, 195p.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**. Rio de Janeiro: Globo, 1993.

PEIYU, Y.; YONGXIANG, Z.; ZHENJIE Y.; JIAN, Q.. **Microstructure formation and degradation mechanism of cementitious plugging agent slurries**. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Feb. 2007

PHILLIPS, J.R., ARMSTRONG, C.R., BROWN, A.R., **A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear-induced particle migration**. PhysFluids, n. A 4, p. 30 – 40, 1991.

PIRI, M., P, J.H.; FULLER, R.C. **Carbon dioxide sequestration in saline aquifers: evaporation, precipitation and compressibility effects**. In: 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL: 2005, Alexandria, VA. Proceedings. 2005.

QUEIROGA, Marcos Vinícius M. **Concreto de alta resistência: propriedades, características e experimentações**. 1 ed. Canoas: Editora da ULBRA, 2000.

RAMACHANDRAN, V. S., FELDMAN, R. F., **Concrete science. concrete admixtures handbook: Properties, Science, and Technology**, 2^o edition, edited by V. S. Ramachandran. Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1995.

RAMACHANDRAN, V.S.; MALHOTRA, V.M. **Superplasticizers**. In: RAMACHANDRAN, V.S. (ed.). Concrete admixtures handbook : properties, science, and technology. Park Ridge, Noyes, 1984. Cap.4, p.211-268.

RAMACHANDRAN, V.S and BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, Techniques, and Applications**. Noyes Publications/ William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A. 2001.

RAMACHANDRAN, V.S; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J. and DELGADO, A. H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Noyes Publications/ William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A. 2002.

RAVAGNANI, A. T. F. S. G. **Modelagem técnico-econômico de seqüestro de CO₂ considerando injeção em campos maduros**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. Campinas, SP, 2007.

REGOURD, M., **Physico-chemical studies of cement pastes, mortars and concretes exposed to sea water**, ACI SP-65, pp. 63–82, 1980.

REPETTE, W. L. **Concretos de última geração: presente e futuro**. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações- v. 2, cap 49, IBRACON. 2005

RIMMELÉ, G. BARLET-GOUÉDARD, V., PORCHERIE, O., GOFFÉ, B., BRUNET, F. **Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids**. Cement and Concrete Research. V. 38, p. 1038–1048, 2008.

RIXON, R.; MAILVAGANAM, N., **Chemical admixture for concrete**. 3rd Ed., E&FN Spon, London, 1999.

ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. **The impact of chemical reactions on CO₂ storage in geological formations: a brief review**. In: BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Special Publications, v. 233, p. 87-106, 2004.

ROGERS, M.J.; DILENBECK, R.L and BONCAN, V. G. **Ok, we can't get API cement. What now?** In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio, Texas, U.S.A., 24–27 September 2006.

ROSQUOËTA, F., ALEXISB, A., KHELIDJB, A., PHELIPOTB, A. **Experimental study of cement grout: Rheological behavior and sedimentation**. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 713 – 722, out. 2004.

SANTOS, J.B.F. **Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixos a base de epóxi para a utilização em poços de petróleo**, 2006. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, Sergipe.

SANTRA, A.; Sweatman, R. **Understanding the Long-Term Chemical and Mechanical Integrity of Cement in a CCS Environment**. Energy Procedia, v. 4, p. 5243-5250, 2011.

SAULT, P. H., PARCEVAUX, P. A., and PIOT, B. M. **Cement composition for cementing wells enabling gas channeling in the cemented annulus to be inhibited by right-angle setting**. European Patent No. 0,189,950, 1986.

SCHERER, G. W.; CELIA, M. A.; PRÉVOST, J-H.; BACHU, S.; BRUANT, R.; DUGUID, A.; FULLER, R., GASDA, R. S. E.; RADONJIC, M.; VICHIT-VADAKAN, W. **Leakage of CO₂ through abandoned wells: role of corrosion of cement. in: carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations.** Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification: 2005, London. Anais... Ed. Elsevier Science v. 2, p. 827–850, 2005.

SCHERER, G. W.; VALENZA II, J. J.; SIMMONS, G. **New methods to measure liquid permeability in porous materials.** Cement and Concrete Research, v. 37, 3, p. 386-397, 2007.

SCHERER, G.W.; KUTCHKO, B.; THAULOW, C.; DUGUID, A.; MOOK, B., **Characterization of cement from a well at Teapot Dome Oil Field: Implications for geological sequestration.** Int. J. Greenhouse Gas Control (2010), doi:10.1016/j.ijggc.2010.06.010

SCISLEWSKI, Z.; WÓJTOWICZ, M. **The Influence of silica fume on durability of concrete and reinforced concrete.** In: Sjöström, C., Ed. Durability of Building Materials and Components 7, Lodom, E & DN Spon, v.1, p. 309-317, 1996.

SCHÜTZ, M. K. **Estudo da interação CO₂-rocha-fluido no processo de carbonatação de aquíferos salinos.** Porto Alegre. 2010. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, 2010.

SCRIVENER, K. L. **Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification.** Cement & Concrete Composites 26, p. 935-945, 2004.

SCHULTZ, M.A. **Rheological studies of fresh cement pastes.** Illinois, 1991. 192f. Dissertação (Engenharia Cerâmica)- University of Illinois at Urbana-Champaign.

SHEINN, D.; HO, D. W. S.; TAM, C. T. **Effect of particle shape on paste rheology of SCC**. Edição: O. Wallevik; I. Nielsson. In: International Rilem Symposium on Self-Compacting Concrete, 3rd., 2003, Reykjavik. Proceedins ... France: RILEM Publications, p. 232-239, 2003.

SILVA, D.A. **Efeito dos Polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. Tese - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Santa Catarina, 2001.

SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; GLEIZE, P.J.P. **Evidences os chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement**. Cement and Concrete Research, v.32, p.1383-90, 2002.

SOLOMON, S. **Carbon Dioxide Storage: Geological security and environmental issues – Case study on the Sleipner Gas Field in Norway**. The Bellona Foundation, 2006.

SOUZA, A. F. **Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento em água de lavagem dos caminhões-betoneira para a produção de concreto**. Florianópolis. 2007. 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

SOUZA, P. A. B. F. **Estudo do comportamento plástico, mecânico, microestrutural e térmico do concreto produzido com resíduo de porcelanato**. Natal, 2007. 232p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING, J. **CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 67, n.16, p. 3015-3031, 2003.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.. **CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, n.13, p. 3309-3320, 2005.

STEVENP.C.e KENNETHC.F. **Silicone antifoam performance enhancement by nonionic surfactants in potato medium.** *J Ind Microbiol Biotechnol* (2003) 30:13–21

STILES, D., **Effects of long-term exposure to ultrahigh temperature on the mechanical parameters of cement.** SPE 98896. 2006.

STRAZISAR, B.; KUTCHKO, B.; HUERTA, N. **Chemical reactions of Wellbore cement under CO₂storage conditions: Effects of cement additives.** *Energia Procedia* 1, p 3603 -3607, 2009.

SULLIVAN-GREEN, L.; HIME, W.; DOWDING, C. **Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface.** *Cement and Concrete Research*, v. 37, 6, p. 916-923, 2007.

SUMAN, G. O. Jr. and ELLIS, R. C. **Cementing Handbook including casing handling procedures.** Houston, Texas, 1977. World Oil, 1977, 77p.

SURYAVANSHI, A. K; SWAMY, R. N. **Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements.** *Cement and Concrete Research*, v. 26, 5, p. 729-741, 1996.

SWAMY, R. N.; SURYAVANSHI, A. K. **Durability of blended cement concrete structural elements of higher water-binder ratio against chloride and carbonation attack.** *The Arabian Journal for Science and Engineering*. V. 23, n.1 B, p17-32, 1998

TANDIRH, E.; AKALIN, Ö; ARCA, E. **Effects of different superplasticizers on early strength of concrete.** Barcelona. In: CANMET/ACI

INTERNACIONALCONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE. 5. Proceedings. Spain, 2000. p 569-583.

TAKU, S.; FRIEDMANN, S. J.; HERZOG, H. J. **CO₂ leakage through existing wells: current technology and regulations**. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, June, 2006, 6p.

TATTERSAL, G.H., BANTILL, P.F.G. **The rheology of fresh concrete**, Pitman Adv. Publ. Prog., London, 1983.

TAYLOR, H. F. W. **The chemistry of cements**. Academic Press, London, 1990, 700p.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia do petróleo**. Editora Interciência. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

THIERCELIN, M. J., DARGAUD, B., BARET, J. F., RODRIGUEZ, W. J., **Cement design base on cement mechanical response**. SPE 38598. 1997.

THIERY, M.; VILLAIN, G.; DANGLA, P.; PLATRET, G. **Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics**. Cement and Concrete Research, 37, 2007, p. 1047-1058.

TSANG, C.; BIRKHOLZER, J.; RUTQVIST, J. **A comparative review of hydrologic issues involved in geologic storage of CO₂ and injection disposal of liquid waste**. Environmental Geology. v. 54, no. 8, p. 1723-1737, 2008.

UCHIKAWA, H., UCHIDA S. and HANEHARA S., **II cement** 1, 3-21, 1987.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SHIRASARA, T.; SAWAKI, D. **Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and**

setting of fresh cement paste. Cement and Concrete Research. v. 22, Issue. 6, p.1115 – 1129, 1992.

United Nations, **United nations framework convention on climate change. kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amounts:** UNFCCC secretariat, 2007.

U.S. Geological Survey, Mineral commodity, e.g.,Gold] statistics, in Kelly, T.D., and Matos, G.R., comps., **Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140**, available online at <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>. (Set/2008)

VALLS, S.; VÀZQUEZ, E. **Accelerated carbonatation of sewage sludge–cement–sand mortars and its environmental impact.** Cement and Concrete Research, v. 31, 9, p. 1271-1276, 2001.

VAN DER MEER, B. **Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs.** Oil and Gas Science and Technology. v. 60, p. 527-536, 2005.

VIEIRA, F. M. P. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

VICENTE, R.; RODRIGUES, V.F et al., **Operações com cimento na complementação,** Rio de Janeiro, Petrobrás, 2^o Ed, 1995.

VICHIT-VADAKAN, W. and SCHERER, G.W, **Measuring permeability of rigid materials by a beam-bending method: III - Cement paste.** J. Am. Ceram. Soc. 85(6),p. 1537-1544, 2002.

VLACHOU, P.V., PIAU, J.M. **The influence of the shear Field on the microstructural and chemical evolution of an oil well cement slurry and its rheometric impact.** Cement and Concrete Research, v. 27, p 869, 1997

YAMADA, K., et al. **Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer**. Cement and Concrete Research. v. 30, p. 197 – 207, 2000.

YOSHIOKA, K.; TAZAWAB, E.; KAWAIB, K.; ENOHATAC, T. **Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals**. Cement and Concrete Research, v.32, p.1507-1513. 2002.

WILDENBORG, T; LOKHORST,A. **A Introduction on CO₂ geological storage classification of storage options**. Oil and Gas Science and Technology. v. 60, 513-515, 2005.

WRIGHT, I.. **CO₂ geological storage: lesson learned from in Salah (Algeria)**.In: SBSTA Meeting Bonn 20th, 2006.