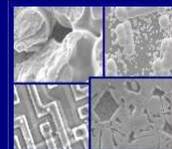




PUCRS

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

**DEGRADAÇÃO POR CO₂ DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G NAS
INTERFACES COM O AÇO E A ROCHA ARENITO EM CONDIÇÕES
DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

RAFAEL GOULARTE ORTIZ

ARQUITETO & URBANISTA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

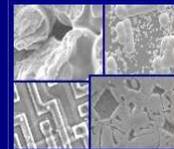
Março, 2012



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

DEGRADAÇÃO POR CO₂ DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G NAS INTERFACES COM O AÇO E A ROCHA ARENITO EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

RAFAEL GOULARTE ORTIZ

Arquiteto & Urbanista

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ELEANI MARIA DA COSTA

Dissertação 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 Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2012

*“Os problemas significativos que enfrentamos
não podem ser resolvidos no mesmo
nível de pensamento em
que estávamos
quando os
criamos.”*

Albert Einstein.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Pai André Ortiz meu eterno herói, minha amada Mãe Berenice Goularte e minha querida esposa Daniela , que sempre esteve ao meu lado, mesmo nas madrugadas sem fim de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Caros amigos me desculpem se por algum acaso venha me esquecer de alguém, pois são tantas as pessoas que me ajudaram e confiaram em mim, possibilitando concluir mais uma etapa de minha vida.

Agradeço primeiramente a Deus, por nos dar forças e saúde para que possamos todos os dias levantar e seguir em paz.

A pessoa que devo tudo o que conquistei até hoje, e que nunca esquecerei, professor Eng^o. Civil M.Sc. André Kraemer Souto, pelas muitas oportunidades que me proporcionou desde época que fui seu aluno na faculdade, até nos dias de hoje. Ao Cesar, topógrafo da PUCRS, que me incentivou, Prof. Ismael Bicca, grande conselheiro.

Fico imensamente grato ao meu colega e amigo Martimiano Krusciel de Moraes, que me ajudou no laboratório do CEPAC a realizar os procedimentos, e nas noites de sábado atendia ao telefone para esclarecer dúvidas. Ao Felipe Dalla Vechia e o Daniel Hastenpfeug, com quem muito aprendi Juliane Marcolino quem me ajudou a analisar as amostras no MEV.

As pessoas que trabalharam para concretizar minhas ideias, Sr. Vanderlei que usinou a peça essencial em nylon para os ensaios, grande Serginho que preparava o microscópio óptico. Tati secretária do CEPAC, que quase todos os dias abria a porta do laboratório. Claudinha, sempre auxiliando na secretaria, lembrando as senhas, matrículas, horários.

Agradeço a todos os professores que lecionaram as disciplinas do curso de mestrado que mostraram as ferramentas que foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Professor Dr. Carlos Alexandre dos Santos, sempre de bem com a vida e suas ledeburitas, perlitas e lá se vai, saudosas aulas.

Lisiane Tavares, minha colega e amiga arquiteta, pessoa que me incentivou e desenvolveu o modelo do mini poço de petróleo o dito corpo-de-prova.

Ao meu grande amigo Arq. Roger Ledesma, esse sim, nada contribuiu e ainda disse - "ainda vai continuar com isso, depois que aquele vulcão na Europa estourou? Haja poço para guardar CO₂.", grande pessoa que sempre me faz sorrir e me sentir bem ao seu lado.

Não tenho palavras para agradecer a minha orientadora Dra. Eleani, sempre prestativa, atenciosa, dedicada.

Muito Obrigado a todos!!!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE QUADROS	XV
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	XVI
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivos Específicos	7
3. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO	8
3.1. Opções de Armazenamento Geológico de Carbono	8
3.1.1. Reservatórios Geológicos Depletados	9
3.1.2. Recuperação Avançada de Petróleo.....	9
3.1.3. Aquíferos Salinos Profundos.....	10
3.2. Panorama dos Projetos em Vigor para Captura e Armazenamento de CO ₂ no Mundo.....	11
3.3. Importância Econômica da Tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono	12
3.4. Mecanismos de Aprisionamento Geológico do CO ₂ e Interações com o Meio.....	13
4. PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E INTERAÇÃO QUÍMICA COM A ÁGUA	15
5. CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	21
5.1. Processo de Cimentação de Poços de Petróleo	21
5.2. Cimento Portland	23
5.2.1. Composição e Manufatura do Cimento Portland	23

5.2.1- Principais Tipos de Cimento Portland Especial para Cimentação de Poços de Petróleo	24
5.2.2. Hidratação do Cimento Portland para Poços de Petróleo.....	26
6. DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO EM POÇOS DE PETRÓLEO	32
6.1. Aspectos Físico-Químicos da Degradação da Pasta de Cimento Classe G33	
6.1.1. Permeabilidade/Difusão do CO ₂ na Pasta de Cimento	38
6.1.2. Precipitação de Carbonato de Cálcio na Pasta de Cimento	41
6.1.3. Precipitação de Sílica Amorfa	42
7. CORROSÃO DO TUBO DE REVESTIMENTO.....	43
7.1. Degradação nas Interfaces: Pasta de Cimento-Rocha e Pasta de Cimento-Aço	47
8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
8.1. Materiais e Métodos	58
8.1.1. Cimento Portland e Preparação da Pasta de Cimento.....	59
8.1.2. Tubo de Aço.....	60
8.1.1. Testemunho de Rocha.....	62
8.1.2. Confeção dos Corpos-de-Prova para Ensaio de Degradação do Cimento por CO ₂ nas interfaces com rocha e aço	65
8.1.3. Ensaio de Degradação na Presença de CO ₂ Supercrítico.	71
8.4- Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaio de Degradação	74
9. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
9.1. Características Macroestruturais.....	76
9.2. - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento pelo CO₂	77
9.2.1. Área alterada quimicamente da pasta de cimento em termos percentuais	79
9.2.2. Profundidade da região alterada quimicamente da pasta de cimento	81
9.3. Características Microestruturais.....	86
9.3.1. Interface pasta de cimento / rocha	86
9.3.2. - Interface pasta de cimento / aço	93
9.3- Consumo de fases da pasta de cimento e precipitação de fases nas interfaces pasta de cimento / rocha e pasta de cimento / aço: Análise por DRX.....	97

10. CONCLUSÕES	100
11. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3-1 - Opções de armazenamento geológico: 1 - Reservatórios de petróleo e gás depletados; 2 - Recuperação avançada de petróleo e gás; 3 - Aqüíferos salinos profundos - (a) *offshore* (b) *onshore*; 4 - Recuperação avançada de metano em camadas de carvão (Hardin L. , Payne J. 2009).8
- Figura 3-2 - Esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO₂ 10
- Figura 3-3 - Monitoramento e perspectivas de armazenamento de CO₂ nos principais projetos comerciais de Captura e Armazenamento de Carbono (Gale, 2006). 11
- Figura 3-4 - Esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO₂ e possíveis interações com água, rocha e o poço (Rochelle *et al.*, 2004). 14
- Figura 4-1 - Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2002). 15
- Figura 4-2 - Densidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003). 16
- Figura 4-3 - Viscosidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003). 16
- Figura 4-4 - Diagrama de fases da água em diferentes temperaturas e pressões (Chemical Logic, 1999). 18
- Figura 4-5 - Variação da solubilidade do CO₂ em água com diferentes temperaturas e pressões (Hangx, 2005). 19
- Figura 4-6 - Variação da solubilidade do CO₂ em salmoura com a salinidade da água (Hangx, 2005). 19
- Figura 5-1 - Operação de cimentação primária de um estágio no poço: (a) circulação da lama; (b) bombeamento de fluido separador e pasta de cimento; (c) e (d) deslocamento; (e) fim de estágio. • - pino bloqueado; o - pino liberado (Lyons, 1996). 22
- Figura 5-2 - Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland com o tempo. a) C₃S e b) C₂S. Adaptado de Nelson (1990). 27
- Figura 5-3 - Cristais de hidróxido de cálcio euédrica em uma matriz de C-S-H após um dia de hidratação do cimento Portland classe G em 30°C de temperatura (Rochelle *et al.*, 2004). 28

- Figura 5-4 - Fases do silicato de cálcio hidratado entre 50°C e 1000°C (Taylor, 1964).30
- Figura 5-5 - Microestrutura do cristal de xonotlita (fibras) na pasta de cimento (Méducin *et al.*, 2007)..... 31
- Figura 6-1 - Representação das possíveis formas de escapamentos de CO₂ em poços (Gasda e Celia, 2005)..... 33
- Figura 6-2 - Precipitação de carbonato de cálcio devido a reação em ácido carbônico consumindo a Portlandita e o Silicato de Cálcio Hidratado (Kutchuko *et al.*, 2007). 35
- Figura 6-3 - Imagens das configurações morfológicas do C-S-H na temperatura de 70°C e pressão de 0,1 MPa: (a; b) após 5 meses; (c) após 6 meses (Rochelle *et al.*, 2004). 37
- Figura 6-4 - Profundidade da camada carbonatada na pasta de cimento classe H após 9, 90 e 365 dias de exposição ao CO₂ supercrítico (Kutchko *et al.*, 2007). 40
- Figura 6-5 - Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a, c) calcita e (b, d) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por CO₂ supercrítico em 150°C e 10 MPa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007). 41
- Figura 6-6- Morfologia dos cristais: (a) calcita e (b) aragonita (Klein e Hurlbut, 1993).42
- Figura 6-7 - Precipitação de sílica amorfa na superfície da pasta de cimento, após 21 dias de reação em CO₂ supercrítico. (a) microestrutura da sílica amorfa (b) formação de carbonato de cálcio em meio da sílica amorfa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007). 42
- Figura 7-1 - Microscopia da dissolução do aço (abaixo, cor brilhante) adjacente a pasta de cimento (cinza, com pontos brilhantes). A dissolução do aço é preenchida com a deposição de carbonato de ferro (Carey *et al.*, 2009).45
- Figura 7-2 - Testemunho de pasta de cimento extraído de um poço da unidade de Sacroc no Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO₂ supercrítico por 30 anos (Carey *et al.*, 2007)..... 49
- Figura 7-3 - a) Desenho esquemático do corpo de prova desenvolvido por Duguid (2009) para estudos da integridade do cimento na interface com rocha reservatório, o qual foi posteriormente fatiado em discos de 8 mm de espessura (b). 50
- Figura 7-4 - Perfil de degradação por CO₂ das amostras de rocha e cimento ao longo do tempo para pH= 3 e temperatura= 20°C (Duguid, 2009)..... 51

- Figura 7-5 - Profundidade de degradação do cimento por CO₂ na presença de rocha reservatório, em função da raiz quadrada do tempo para pH=3, pH=4, pH= 5 a 20 °C e para pH= 3 a 50°C, respectivamente, a pressão atmosférica (Duguid, 2009). 51
- Figura 7-6 - Células de teste estático usados para a realização dos ensaios de degradação do cimento em presença de rocha com CO₂ supercrítico (Santra e Sweatman, 2011). 52
- Figura 7-7 - Amostras, seccionadas e tratadas com fenolftaleína corante (exceto para o sistema de CO₂ supercrítico com 40% de umidade, o qual não foi tratado com fenolftaleína, após exposição ao CO₂ por 15 dias (Santra e Sweatman, 2011). 53
- Figura 7-8 - Termogramas obtidos por TGA evidenciando diferenças de comportamento entre cimentos classe G e Sistema A, antes (a) e após (b) reação com CO₂. Adaptado de Santra e Sweatman (2011). 54
- Figura 7-9 - Corpo-de-prova desenvolvido por Carey *et. al* (2009) para estudos de degradação na interface cimento/aço. O corpo de prova de cimento tem 5 cm de diâmetro e a barra de aço foi encaixada no furo central para a realização dos experimentos 56
- Figura 7-10 - Permeabilidade da pasta de cimento, com o aço, depois de ser exposto ao CO₂ (Carey *et. al.*, 2009). 56
- Figura 7-11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando produtos de corrosão na interface aço/cimento (Carey *et al.*, 2009). 57
- Figura 8-1 - Modelo do corpo de prova desenvolvido para os ensaios de degradação do cimento por CO₂ nas interfaces com a rocha e o tubo de aço. 58
- Figura 8-2 - Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento. 60
- Figura 8-3 - Microestrutura mostrando as bordas externas, indicadas por uma seta, do tubo de aço API 5L grau B, indicando a inexistência de tratamento superficial e de descarbonatação significativa. 50x. 61
- Figura 8-4 - Microestrutura do tubo de aço API 5L grau B evidenciando os grãos de ferrita (claros) e perlita (escuros). 500x. 62
- Figura 8-5 - Testemunhos de rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). 62
- Figura 8-6 - Micrografia petrográfica por luz polarizada apresentando a mineralogia característica da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). 1 - Quartzo monocristalino, 2 - Quartzo policristalino, 3 -

Microclínio (feldspato potássico), 4 - Ortoclásio (feldspato potássico), 5 - Intraclasto lamoso, 6- fragmento metamórfico (filito). Aumento de 2,5x. 64

- Figura 8-7 - Micrografias de lâminas petrográficas em luz polarizada. (a) Calcita substituindo (seta preta) e recobrimdo (seta amarela) grãos do arcabouço do arenito. (b) Tingimento da calcita por solução de Alizarina Red S onde se observa a cor vermelha, típica de calcita sem ferro (Dickson, 1965). Aumento de 5x. 64
- Figura 8-8 - Micrografias em luz refletida mostrando a porosidade primária intergranular da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). Aumento de 2,5x..... 65
- Figura 8-9 - Extração do núcleo da rocha com torno mecânico utilizando uma serra copo diamantada..... 66
- Figura 8-10 - Inserção da amostra de rocha no tubo plástico do molde..... 67
- Figura 8-11 - Inserção do tubo encaixado no disco de Technyl. 67
- Figura 8-12 - Cimentação do espaço anular. 68
- Figura 8-13 - Desmoldagem do corpo de prova após a cura térmica..... 68
- Figura 8-14 - Corte da face superior e inferior dos corpos-de-prova em serra de precisão para regularização da superfície..... 68
- Figura 8-15 - Vista frontal do corpo de prova rocha Arenito / Pasta de Cimento / Aço pronto. 69
- Figura 8-16 - Molde de Nylon projetado para proteger as faces superior e inferior do corpo de prova para propiciar que a difusão do CO₂ supercrítico ocorra preferencialmente radialmente. 70
- Figura 8-17 - Imagens ilustrando a montagem final do corpo de prova para os ensaios de degradação. 71
- Figura 8-18 - Fluxograma ilustrando os ensaios de degradação em presença de CO₂ realizados neste trabalho. 72
- Figura 8-19 - Esquema representativo do arranjo experimental para a realização dos ensaios de degradação por CO₂. 73
- Figura 8-20 - Fotografia dos reatores com o forno e controlador de temperatura. 73

Figura 9-1 - Aspecto macroscópico dos corpos de prova com interfaces pasta de cimento/rocha e pasta de cimento/aço após 28 dias de exposição ao CO ₂	76
Figura 9-2 - Aspecto macroscópico do corpo de prova com interface pasta de cimento/aço (sem a presença de rocha) após 14 dias de exposição ao CO ₂	77
Figura 9-3 - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento por CO ₂ , em função do tempo e meios estudados.....	78
Figura 9-4 - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento, sem a presença da rocha, por CO ₂ , em função dos meios. Tempo de exposição ao CO ₂ : 14 dias.....	79
Figura 9-5 - Área degradada em termos percentuais da pasta de cimento do tipo G na presença de CO ₂ supercrítico úmido em 3 tempos diferentes.	79
Figura 9-6 - Área degradada da pasta de cimento do tipo G em termos percentuais na presença de água saturada com CO ₂ , em 3 tempos diferentes.	80
Figura 9-7 - Área alterada quimicamente da pasta de cimento do tipo G, sem a presença da rocha, em termos percentuais na presença de CO ₂ supercrítico úmido e água saturada com CO ₂	81
Figura 9-8 - Avanço da frente de degradação ao longo do tempo em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a CO ₂ supercrítico úmido.	82
Figura 9-9 - Avanço da frente de degradação ao longo do tempo em termos de profundidade para os corpos de prova expostos a água saturada com CO ₂	82
Figura 9-10 - Avanço da frente de degradação em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a CO ₂ supercrítico úmido durante 14 dias, com e sem a presença de rocha.	83
Figura 9-11 - Avanço da frente de degradação em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a água saturada com CO ₂ durante 14 dias, com e sem a presença de rocha.	84
Figura 9-12 - Profundidade da região degradada quimicamente em função da raiz quadrada do tempo.	85
Figura 9-13 - Região degradada quimicamente na interface pasta de cimento/rocha para o caso de exposição ao CO ₂ supercrítico úmido.....	87

- Figura 9-14 - Imagens obtidas por microscopia ótica ilustrando a região degradada quimicamente na interface pasta de cimento/rocha para o caso de exposição a água saturada com CO_2 88
- Figura 9-15 – Imagens de MEV da interface da pasta de cimento com a rocha para o caso de exposição em CO_2 supercrítico úmido..... 89
- Figura 9-16 – Imagens de MEV da interface da pasta de cimento com a rocha para o caso de exposição em água saturada com CO_2 90
- Figura 9-17 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDSs ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em CO_2 supercrítico úmido. 92
- Figura 9-18 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em água saturada com CO_2 93
- Figura 9-19 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/aço, ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em CO_2 supercrítico úmido. 95
- Figura 9-20 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/aço ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em água saturada com CO_2 96
- Figura 9-21 – Espectros de EDSs obtidos na interface da da pasta de cimento com o aço. 97
- Figura 9-22 - Difratoograma da pasta de cimento classe G antes de ser exposto ao CO_2 . P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita, C_2S = Silicato Dicálcico 98
- Figura 9-23 - Difratoograma da pasta de cimento com interface rocha, 28 dias em H_2O saturada com CO_2 , 99
- Figura 9-24 - Difratoograma da pasta de cimento com interface aço, 28 dias em H_2O saturada com CO_2 , 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1 - Coeficientes de difusão do CO ₂ obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais.	40
Tabela 8.1 - Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim.	59
Tabela 8.2 - Composição química do aço API 5L grau B (SCH40).	61
Tabela 9.1 - Difusividade do CO ₂ no cimento em função do tempo.	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 5.1- Abreviaturas para as fórmulas químicas do cimento.....	23
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

T	Temperatura	°C
P	Pressão	MPa
μ	Viscosidade	Pa.s
V	Volume	cm ³
k'	Permeabilidade	m ²
K	Permeabilidade em unidade linear de fluxo	m/s
Q	Fluxo	m ³ /s
A	Área	m ²
L	Comprimento	m
x	Espessura	mm
D	Difusividade	m ² /s
T	Tempo	Anos
ρ	Massa específica	kg/m ³
G	Aceleração gravitacional	m/s ²
d	Profundidade	m
C	Carga	N
E _{corr}	Potencial de corrosão	mV
I _{corr}	Densidade de corrente de corrosão	μ A/cm ²
R _p	Resistência de polarização	Ω .cm ²
CSC	CO ₂ Supercrítico Úmido	
HS	Água Saturada com CO ₂	
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
EOR	Recuperação Avançada de Óleo	
P	Portlandita	
ppm	Parte por Milhão	

CEPAC	Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono
CPP	Cimento Portland para Poços Petrolíferos
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa
API	Instituto Americano do Petróleo
A	Aragonita
V	Vaterita
Q	Quartz
S	Siderita
C	Calcita

RESUMO

ORTIZ, Rafael Goularte. **DEGRADAÇÃO POR CO₂ DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G NAS INTERFACES COM O AÇO E A ROCHA ARENITO EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO.** Porto Alegre. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

No cenário de armazenamento geológico de CO₂, visando mitigação de impactos ambientais, a degradação dos materiais utilizados na construção dos poços, que pode ocorrer ao longo do tempo, passa a ser uma preocupação uma vez que pode propiciar o vazamento deste gás para a superfície. Um risco importante é a degradação da pasta de cimento em presença de CO₂ e água ou salmoura, ocorrendo a carbonatação em meio ácido que gera aumento da permeabilidade, porosidade e perda nas propriedades mecânicas. As regiões mais suscetíveis à fuga de CO₂, ocasionada pela degradação da pasta de cimento, são as interfaces da pasta de cimento com o tubo de aço do revestimento e com a formação rochosa. Este trabalho tem como finalidade estudar a degradação por CO₂ da pasta de cimento classe G, simulando condições próximas de poços de profundidade de 1.500 m, que corresponde a uma temperatura de 70 °C e uma pressão de 15 MPa, nas suas interfaces com o aço e rocha sedimentar arenosa da Formação de Rio Bonito (Bacia do Paraná) em tempos de 7, 14 e 28 dias. A degradação da pasta de cimento, tanto no meio CO₂ supercrítico ou em água saturada com CO₂, em presença de rocha arenito e do aço ao carbono, levou à formação de carbonatos de cálcio e de ferro e posterior dissolução desses carbonatos nas interfaces com a rocha e com o aço, criando regiões porosas. Considerando os tempos de reação utilizados neste trabalho, a rocha arenito não constituiu obstáculo significativo para a passagem do CO₂, indicando que a precipitação de carbonatos nos poros da rocha em quantidade suficiente para dificultar ou impedir a passagem de CO₂ provavelmente só ocorrerá com longos tempos de exposição ao CO₂. O meio de CO₂ supercrítico úmido propiciou uma maior área alterada quimicamente se comparada com o meio de água saturada com CO₂. No entanto, o meio de água saturada com CO₂ mostrou-se mais agressivo para as interfaces, uma vez que promoveu a perda de aderência das mesmas devido o CO₂ ter migrado mais facilmente pelas faces superior e inferior dos corpos de prova. Para os tempos mais curtos de exposição ao CO₂ úmido ou água saturada com CO₂, 7 e 14 dias, houve um pequeno avanço da frente de degradação na pasta de cimento (< 1 mm), entretanto, aos 28 dias a difusão do CO₂ atingiu 4mm.

Palavras Chaves: CO₂ supercrítico, degradação do cimento, interfaces pasta de cimento/rocha e pasta de cimento/aço, armazenamento geológico de carbono, carbonatação em meio ácido.

ABSTRACT

Ortiz, Rafael Goularte. **DEGRADATION OF CLASS G CEMENT PASTE BY CO₂ AT THE INTERFACES WITH STEEL AND SANDSTONE IN CONDITIONS OF CARBON GEOLOGICAL STORAGE**. Porto Alegre. 2012. Master Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In the scenario of CO₂ geological storage aiming mitigation of environmental impacts, the degradation of the materials used in the construction of wells, which may occur over time, becomes a concern, since it can facilitate the gas leakage to the surface. The major risk is the degradation of the cement that can occur in the presence of CO₂ and water or brine promoting acid carbonation that causes an increase in permeability and porosity, and loss in mechanical properties. The most susceptible regions to the escape of CO₂ caused by degradation of the cement are the interfaces with the steel pipe casing and with the rock formation. This study aims investigate the degradation of class G cement paste by CO₂, simulating conditions similar to a 1.500 meter-depth well, which corresponds to a 70 °C temperature and a 15 MPa pressure, at its interfaces with the steel and sandstone of Rio Bonito Formation (Paraná Basin). The degradation of the cement paste, either in the supercritical CO₂ or water saturated with CO₂ media in the presence of sandstone rock and carbon steel has led to the formation of calcium and iron carbonates and subsequent dissolution of these carbonates at the interfaces with the rock and steel, creating regions of porosity. The sandstone did not constitute an obstacle for the passage of CO₂, indicating that the precipitation of carbonates in the pores of the sandstone in an amount great enough to difficult or prevent the passage of CO₂ probably only occurs with a long term exposure to CO₂. The supercritical CO₂ medium provided a greater chemically altered area if compared with the use of water saturated with CO₂. However, the use of water saturated with CO₂ was more aggressive to the interfaces since promoted its displacement, which indicates that the CO₂ has migrated more easily through the upper and lower faces of the specimens. For the shorter times of exposure to humidified CO₂ or water saturated with CO₂, 7 and 14 days, the degradation depth of the cement paste was small (<1mm); however, the CO₂ percolation reached 4 mm after 28 days.

Keywords: supercritical CO₂, degradation of the cement, cement/sandstone and cement/steel interfaces, geological storage of carbon, acid carbonation.

1. INTRODUÇÃO

Ao observar o mundo e as condições climáticas, pode-se constatar que se está passando por grandes mudanças climáticas, sendo que as que mais estão causando preocupações são o aumento da temperatura dos oceanos e o descongelamento dos pólos. Isso se dá, pois o homem em busca da prosperidade e do desenvolvimento não mede esforços para exploração dos recursos naturais sem precedentes. A exploração de combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral), queimadas para a agricultura, desmatamento, o crescimento da pecuária e entre outros meios de exploração sem controle podem acarretar problemas irreversíveis para o meio ambiente. Com isso, há uma grande concentração de gases de efeito estufa, o dióxido de carbono e o gás metano, que tem aumentado na atmosfera desde a época da revolução industrial que se mantinha em níveis de 280 ppm, já no século XXI, alcançou 393,71 ppm (dados da estação norueguesa Zeppelin, no arquipélago ártico de Svalbard). A emissão global de CO₂ vinda somente de uso de combustíveis fósseis aumentou 2,6% em 2006 (menos do que em 2005, cujo aumento tinha sido 3,3%). O maior contribuinte foi o aumento de 4,5% no consumo global de carvão, principalmente pela China, responsável por 2/3 desta quantidade. A China ficou em primeiro lugar da lista dos países mais emissores, ultrapassando os EUA, principalmente por conta do aumento no uso de carvão e por ser responsável por 44% de toda produção mundial de cimento (*Netherlands Environmental Assessment Agency, 2010*).

As emissões brasileiras de gases de efeito estufa aumentaram cerca de 60% entre 1990 e 2005 (EBC), passando de 1,4 gigatoneladas para 2,2 gigatoneladas de dióxido de carbono equivalente (medida que considera todos os gases de efeito estufa). O desmatamento ainda é o principal vilão das emissões no Brasil para o efeito estufa, não devido só ao corte, mas também as queimadas que se sucedem para a exploração agrária. O setor de mudança no uso da terra e florestas é responsável por 61% do total de emissões. A agricultura aparece em seguida, com 19% das emissões nacionais e o setor de energia é responsável por outros 15%. Uma projeção realizada para o ano 2030 é de que as emissões de CO₂ cheguem a aproximadamente 610

milhões de toneladas com base na média anual de crescimento de concentração do gás de 2,1% para o Brasil (EIA, 2005). No entanto, poucas ações têm sido concretizadas para a efetiva redução das emissões de dióxido de carbono na atmosfera até hoje. A resolução mais importante neste sentido consiste no Protocolo de Kyoto, que propõe aos países-membros (principalmente os desenvolvidos) redução das emissões de gases de efeito estufa em, pelo menos, 5,2% em relação aos níveis de 1990 para o período de 2008 a 2012, também chamado de primeiro período de compromisso (UNFCCC, 2007).

Uma alternativa para a redução das emissões de dióxido de carbono na atmosfera em grande escala é a captura e o armazenamento geológico do CO₂ (*Carbon Capture and Storage – CCS*), em poços depletados, que tem gerado grande interesse econômico e ambiental para o mundo, de acordo com os dados do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) e *US Department of Energy* (DOE). Dentre os principais projetos de demonstração do armazenamento de CO₂ em escala industrial no mundo, destacam-se o Projeto Sleipner na Noruega, o Projeto Weyburn no Canadá e o Projeto In Salah na Argélia (IPCC, 2005). A infra-estrutura necessária para a aplicação da tecnologia de captura e armazenamento de carbono é conhecida, porém ainda necessita maiores demonstrações de viabilidade em escala comercial.

A captura é geralmente realizada em indústrias produtoras de petróleo sejam elas em plataformas marítimas ou terrestres. Após a captura que se dá por um processo bastante complexo e caro, o gás pode ser transportado através de tanques ou por dutos (*pipe lines*), onde será injetado em poços produtores de petróleo para recuperação avançada (EOR- *Enhanced Oil Recovery*) ou apenas armazenado (Bachu, 2008; Bachu e Adams, 2003; Bachu, 2002; Bachu, 2000; Gozalpour *et al.*, 2005; Zakkour e Haines, 2007).

Existem diferentes tipos de reservatórios geológicos com capacidade suficiente para armazenar grandes quantidades de CO₂ capturado, além dos campos depletados e ativos de petróleo e gás (com capacidade de 900 GtCO₂), aquíferos salinos profundos (com capacidade de 10.000 GtCO₂) e camadas de carvão (com capacidade de 200 GtCO₂) (Wildenborg e Lokhorst, 2005). Tipicamente, estas

formações se encontram em profundidades superiores a 800 m, na qual o dióxido de carbono encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico (31,6°C e 7,3 MPa) (IPCC, 2005).

No entanto, as preocupações do uso desta tecnologia estão relacionadas com os aspectos de segurança, principalmente com a integridade de poços, que muitas vezes pode ser considerado como um curto circuito para a fuga do CO₂ armazenado na geosfera até a superfície (Litosfera) (Gasda e Celia, 2005; Cailly *et al.*, 2005; Tsang *et al.*, 2007). A fuga de CO₂ pode ocorrer principalmente através de poços depletados de bacias sedimentares maduras após o período de produção devido ao longo tempo de armazenamento do CO₂ (mais de 1000 anos), no qual o desempenho dos materiais constituintes dos poços é, muitas vezes, negligenciado (Rochelle *et al.*, 2004; Nordbotten *et al.*, 2005; Gasda e Celia, 2005).

Esta consideração se refere principalmente à completação de poços, que tipicamente é realizada com o uso de pasta de cimento Portland, que forma um selo com o tubo de revestimento e a formação rochosa, promovendo a integridade estrutural do poço. Além disso, a pasta de cimento tem a função de promover o isolamento das zonas produtoras e circulação de fluídos (gás, petróleo e água) da formação rochosa, e proteção do tubo de revestimento da corrosão por fluídos agressivos ao aço (Cailly *et al.*, 2005; Lécolier *et al.*, 2007). Porém, a pasta de cimento alcalina não é resistente quimicamente ao ataque ácido, sendo potencialmente suscetível à degradação por CO₂ supercrítico ao longo do tempo, principalmente na forma de ácido carbônico. Tal produto pode migrar até a pasta de cimento durante o período de armazenamento de CO₂, na qual as interfaces pasta de cimento-aço e pasta de cimento-rocha podem representar zonas preferenciais de circulação de fluído, promovendo mudanças químicas da pasta de cimento (Kutchko *et al.*, 2007; Scherer *et al.*, 2005; Carey *et al.*, 2007; Bertos *et al.*, 2004; Cailly *et al.*, 2005; García-González *et al.*, 2008; Thiery *et al.*, 2007; Anstice *et al.*, 2005; Valls e Vázquez, 2001; Sullivan-Green *et al.*, 2007; Rochelle *et al.*, 2004).

A degradação da pasta de cimento se caracteriza por reações de carbonatação acelerada, na qual se apresenta por frentes de reações químicas que englobam os fenômenos de dissolução e precipitação de fases. As principais

alterações químicas apresentadas neste processo de degradação são o consumo e a lixiviação do hidróxido de cálcio, descalcificação do silicato de cálcio hidratado e precipitação de carbonato de cálcio em diferentes formas polimórficas. As principais alterações físicas na pasta de cimento em processo de degradação são o aumento da porosidade superficial e a diminuição na resistência mecânica (Bertos *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

Alguns estudos realizados em laboratório, como os de Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Duguid *et al.*, 2004; Kutchko *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Moraes, 2012, entre outros, têm mostrado que o processo de degradação da pasta de cimento pode ocorrer em alguns dias de ensaio, mostrando que a pasta de cimento não oferece resistência ao ataque ácido e que pode sofrer perdas nas propriedades físicas e químicas especialmente na região mais superficial.

Carey *et al.* (2007) demonstraram, através de testemunhos de pasta de cimento expostos 30 anos ao CO₂ supercrítico, que a degradação ocorre principalmente nas interfaces da pasta de cimento com o tubo metálico e formação rochosa. No entanto, há poucos estudos sobre interfaces que demonstrem o desenvolvimento desta degradação por CO₂ supercrítico.

Desta forma, este trabalho visa contribuir ao entendimento da degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento com as interfaces com tubo de revestimento e uma rocha sedimentar arenosa de origem brasileira, simulando experimentalmente um poço em condições de armazenamento geológico de CO₂.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da degradação da pasta de cimento Portland classe G, nas interfaces com a rocha sedimentar arenosa da Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, e do tubo de aço carbono, na presença de CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, simulando em um reator as condições geológicas próximas onde o mesmo será armazenado.

2.1. Objetivos Específicos

- avaliar o quanto o CO₂ degrada a pasta de cimento ao longo do tempo em condições específicas, 70 °C e 15 MPa, envolvendo a presença de rocha arenito e aço carbono.
- investigar a influência do meio de CO₂ supercrítico úmido e do meio de água saturada com CO₂ no processo de degradação da pasta de cimento nas interfaces com a rocha e o tubo de aço;
- analisar as mudanças microestruturais da pasta de cimento após o processo de degradação nas regiões próximas as interfaces com a rocha e o tubo de aço.
- avaliar a degradação microestrutural do aço na presença do CO₂ supercrítico úmido e H₂O saturada com CO₂.
- calcular a difusividade do CO₂ na pasta de cimento do tipo G, utilizando a solução aproximada da 2ª Lei de Fick, para os diferentes meios e tempos de exposição ao CO₂.

3. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

3.1. Opções de Armazenamento Geológico de Carbono

As principais opções de armazenamento de CO₂ em formações geológicas (Figura 3.1) incluem: reservatórios ativos em processo de recuperação avançada de petróleo (EOR- *Enhanced Oil recovery*), ou seja, ao produzir, pode-se injetar CO₂ em uma extremidade do poço fazendo com que o óleo fique menos viscoso podendo ter melhor permeabilidade nos póros da rocha. O mesmo processo implica em recuperação avançada de gás, em camadas de carvão para recuperação avançada de metano (ECBM- *Enhanced Coal Bed Methane*). Também reservatórios depletados de petróleo e gás e aquíferos salinos profundos (*offshore* e *onshore*). Dentre os mais importantes em termos de capacidade de armazenamento podem ser citados os aquíferos profundos que podem atingir a magnitude de armazenamento de 10.000 GtCO₂ e reservatórios depletados de petróleo e gás que podem atingir níveis de 900 GtCO₂ (IPCC, 2005; Benson, 2005; Gale, 2004).

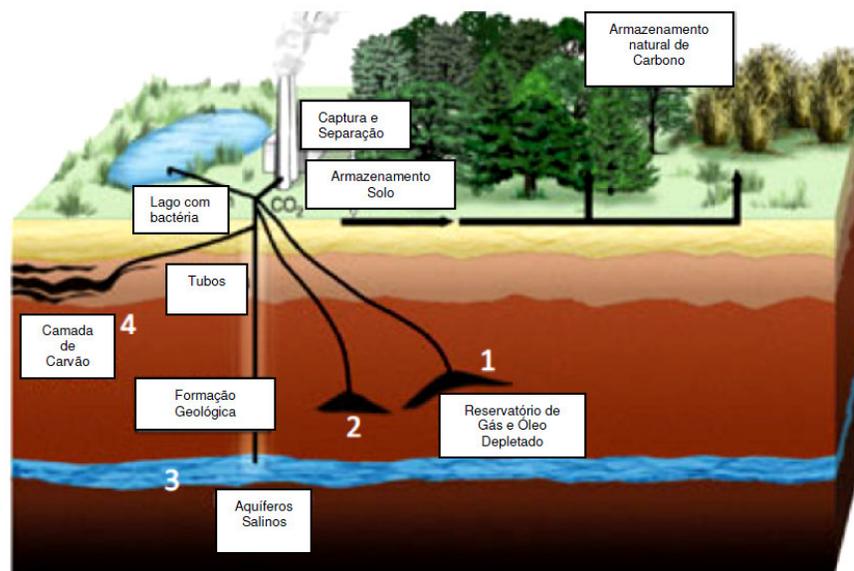


Figura 3-1 - Opções de armazenamento geológico: 1 - Reservatórios de petróleo e gás depletados; 2 - Recuperação avançada de petróleo e gás; 3 - Aquíferos salinos profundos - (a)*offshore* (b)*onshore*; 4 - Recuperação avançada de metano em camadas de carvão (Hardin L. , Payne J. 2009).

3.1.1. Reservatórios Geológicos Depletados

O tempo médio de produção de um reservatório é de 25 anos, onde após este tempo ele se encontra com esgotamento da taxa de produção, apresentando grande potencial para o armazenamento de CO₂ por longos períodos de tempo (>1000 anos), após serem fechados por diversos tampões de pasta de cimento para evitar a fuga de fluidos à superfície (Lécolier *et al.*, 2007).

O armazenamento de CO₂ em reservatórios depletados é considerado uma das opções mais importantes para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, apesar dos aquíferos salinos profundos terem maior potencial de armazenamento de CO₂ entre os meios existentes. Isto ocorre porque a infra-estrutura subterrânea e de superfície como poços, equipamentos e gasodutos existentes nos reservatórios depletados constitui-se em benefícios econômicos, pois os mesmos estão disponíveis no local de injeção de CO₂ e podem ser usados com pequenas ou nenhuma modificação dos equipamentos (Li *et al.*, 2006).

3.1.2. Recuperação Avançada de Petróleo

A recuperação avançada de petróleo ou *enhanced oil recovery (EOR)* (Figura 3.2) apresenta potencial econômico devido à recuperação da produção de petróleo. Em uma produção normalmente retira-se em torno de 5-40% de petróleo. Enquanto que com a injeção de CO₂ como agente miscível é possível uma produção adicional de 7-23% do petróleo no reservatório geológico. O deslocamento do petróleo pela injeção de CO₂ depende do comportamento do CO₂ com o petróleo bruto, que é fortemente influenciado pelas condições do reservatório como a temperatura, a pressão e a composição do petróleo bruto. Nestas operações, 50% a 67% do CO₂ injetado retorna com o petróleo produzido e é normalmente separado e re-injetado no reservatório para minimizar os custos operacionais. O restante de CO₂ é aprisionado no reservatório por meio de dissolução em água e na rocha (IPCC, 2005).

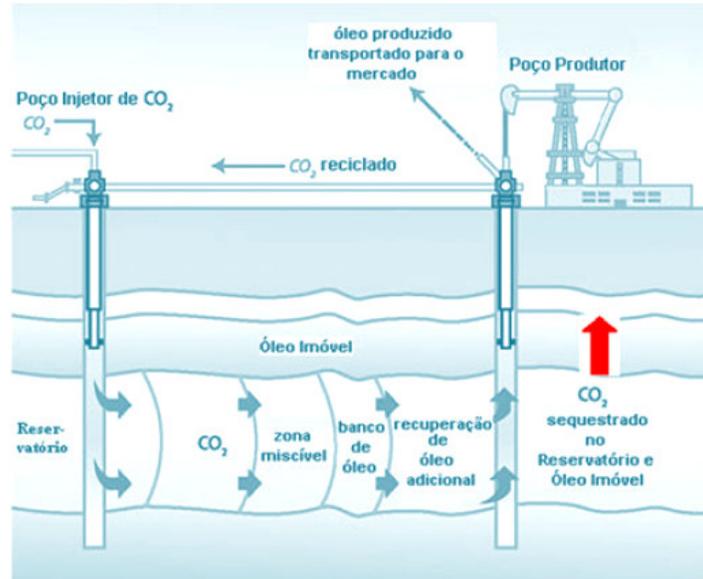


Figura 3-2 - Esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO₂ (Adaptado do IPCC, 2005).

3.1.3. Aquíferos Salinos Profundos

Os aquíferos salinos profundos são rochas sedimentares saturadas com água ou salmoura contendo alta concentração de sal dissolvido. Tal formação existe na maior parte das regiões do mundo e pode ter grande capacidade de armazenamento de CO₂. No entanto, a estimativa da capacidade de armazenamento de CO₂ em formações salinas é um desafio, pois existem vários mecanismos de armazenamento, incluindo aprisionamentos físicos, dissolução, e aprisionamento mineral. Além disso, as relações e interações entre estes diferentes mecanismos são muito complexas, ao longo do tempo, e são altamente dependentes das condições locais (IPCC, 2005).

O projeto Sleipner no mar do norte é um bom exemplo de armazenamento de CO₂ em formações salinas. Mais de 1 MtCO₂ é removido anualmente da produção natural de gás e injetado na geosfera. A operação começou em Outubro de 1996 e estima-se atingir durante a sua vida útil um total de 20 MtCO₂ armazenado (IPCC, 2005).

3.2. Panorama dos Projetos em Vigor para Captura e Armazenamento de CO₂ no Mundo.

Grandes projetos têm demonstrado em escala industrial a viabilidade da tecnologia de armazenamento geológico de dióxido de carbono em diferentes locais do mundo, como é o caso do Projeto Sleipner, Projeto Weyburn e Projeto In Salah (IPCC, 2005). A Figura 3.3 demonstra as perspectivas de armazenamento de CO₂ nos principais projetos comerciais.

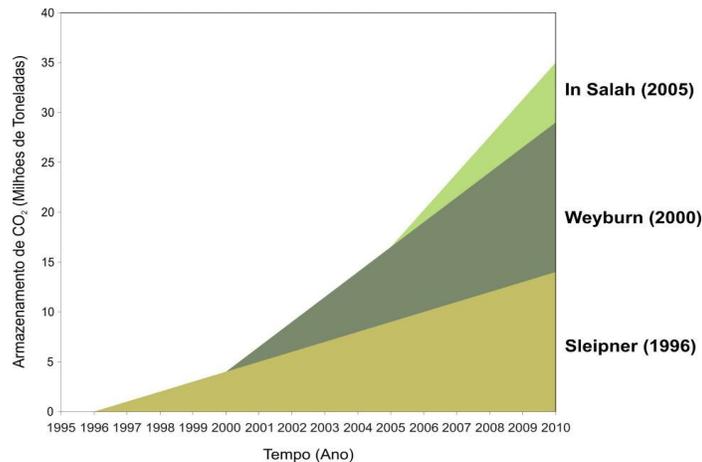


Figura 3-3 - Monitoramento e perspectivas de armazenamento de CO₂ nos principais projetos comerciais de Captura e Armazenamento de Carbono (Gale, 2006).

Como mencionado anteriormente, o Projeto Sleipner, operado desde 1996 pela petrolífera norueguesa Statoil, é o primeiro projeto em escala comercial dedicado ao armazenamento geológico de CO₂ em aquífero salino. Este aquífero encontra-se na formação de Utsira e é localizado a aproximadamente 800 m abaixo do leito do mar do norte e 250 km de distância da costa da Noruega. Este projeto visa fornecer metodologias para a avaliação, planejamento e acompanhamento do armazenamento de CO₂ em campos de hidrocarbonetos (Arts *et al.*, 2004).

O Projeto de Weyburn, operado desde 2000, é localizado na bacia de Williston. Aplica a recuperação avançada de petróleo em um reservatório descoberto em 1954 em Weyburn, no Canadá, na qual a empresa *Dakota Gasification Company* do EUA fornece o CO₂ por meio de 325 km de tubulações (*pipelines*). Novas técnicas para monitoramento foram implantadas neste projeto a fim de compreender e analisar

os processos que envolvem a circulação de CO₂ e interações CO₂/rocha (Moberg, 2001).

O Projeto de In Salah, em operação desde 2005, é um empreendimento conjunto (*Joint Venture*) entre as empresas Sonatrach, BP e Statoil. Localiza-se na região central do Saara, na Argélia. Este é o primeiro projeto no mundo em grande escala de armazenamento de CO₂ em campos de gás. Este projeto objetiva a avaliação e demonstração da segurança e a viabilidade do armazenamento de CO₂ em escala industrial (Wright, 2006).

Além dos projetos de Captura e Armazenamento de CO₂ atualmente em vigor, 30 MtCO₂ são injetadas anualmente para recuperação avançada de petróleo, principalmente no Texas, EUA, que teve início desde os anos 70. A maior parte deste CO₂ é obtido a partir de reservatórios naturais de CO₂ encontrados nas regiões ocidentais dos EUA, incluindo algumas fontes antropogênicas provenientes do processamento de gás natural. Grande parte do CO₂ injetado para recuperação avançada é produzido com o petróleo, a partir do qual é separado e, em seguida, reinjetado. No final da recuperação de petróleo, o CO₂ pode ser retido para fins de mitigação das mudanças climáticas (IPCC, 2005).

3.3. Importância Econômica da Tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono

Com o objetivo de reduzir o custo dos países signatários para atenderem as metas de redução das emissões globais de dióxido de carbono, o Protocolo de Kyoto estabeleceu os mecanismos de flexibilização ou mecanismos de Kyoto, que prevêm o comércio de reduções de emissões de GEEs e remoções de CO₂ atmosférico, os chamados Créditos de Carbono ou Redução Certificada de Emissões (RCE), expressos em tCO₂. Estes mecanismos são: Comércio Internacional de Emissões - CIE (*Emissions Trading – ET*), Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL (*Clean Development Mechanism – CDM*) e Implementação Conjunta - IC (*Joint Implementation – JI*). Para as indústrias que não atingirem as metas estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto haverá multa de €40/tCO₂ vigente para o período de 2005 a 2007, além de ter

que comprar os créditos referentes ao déficit no mercado. Já para o período correspondente de 2008 a 2012 a multa correspondere a €100/tCO₂ (UNFCC, 2007).

Estimativas representativas do custo para o armazenamento em formações salinas e em campos depletados de petróleo e gás são tipicamente entre 0,5-8 US\$/tCO₂ injetados. O monitoramento compreende um custo adicional de 0,1-0,3 US\$/tCO₂. Custos mais baixos de armazenamento podem ser aplicados para os reservatórios geológicos (*onshore*), menos profundos, de elevada permeabilidade, e/ou em locais de armazenamento com a possibilidade da aplicação de recuperação avançada de petróleo (*enhanced oil recovery - EOR*), recuperação avançada de gás (*enhanced gas recovery - EGR*) e recuperação avançada de metano em camadas de carvão (*enhanced coal bed methane recovery - ECBM*). Quando o armazenamento de CO₂ é combinado com os processos de EOR, ECBM ou EGR, o valor econômico do CO₂ pode reduzir o custo total da tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono. A recuperação de petróleo poderia render benefícios líquidos de 10-16 US\$/tCO₂ para o armazenamento geológico. Já para o ECBM e EGR, que estão ainda em desenvolvimento, não há ainda informações suficientes para estimativas adequadas (IPCC, 2005).

3.4. Mecanismos de Aprisionamento Geológico do CO₂ e Interações com o Meio

Um armazenamento geológico de CO₂ eficiente depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamentos físicos e geoquímicos, que controlam a migração do volume de CO₂ injetado em uma fase imiscível (IPCC, 2005).

O principal meio de aprisionamento geológico de CO₂ é via mecanismo físico sob selos de baixa permeabilidade (*caprock*), tais como os xistos e as camadas de sal. As bacias sedimentares são fisicamente ligadas por armadilhas estruturais, que incluem formações rochosas fraturadas ou dobradas. Tais falhas podem agir como barreiras de permeabilidade. Já as armadilhas estratigráficas são formadas por mudanças nos tipos de rochas causadas pela variação do meio onde foram depositadas, gerando barreiras de permeabilidade. As armadilhas hidrodinâmicas

ocorrem em formações salinas, onde o CO_2 dissolvido pode migrar lentamente. Subseqüentemente a redução da pressão poderia, então, liberar o CO_2 dissolvido para uma fase mineral por uma precipitação mineral (Bachu *et al.*, 1994).

Os aprisionamentos geoquímicos incluem reações CO_2 -água-rocha, aumentando a capacidade de armazenamento do reservatório. Parte do CO_2 pode solubilizar em águas de formação em um aprisionamento de solubilidade ou ser convertido em minerais de carbonato estáveis, conhecido como armadilha mineral, diminuindo a probabilidade de migração do CO_2 (Bachu *et al.*, 1994).

Entretanto, nem todas as interações do CO_2 no reservatório geológico são benéficas, pois as reações de dissolução/precipitação podem alterar as características de porosidade e permeabilidade do meio de tal forma que pode dificultar a injeção de CO_2 ou mesmo propiciar a migração do fluido. Por exemplo, a precipitação excessiva de calcita (CaCO_3) poderia bloquear o percurso do fluxo de CO_2 na rocha reservatório necessário para manter elevadas as taxas de injeção. Contrariamente, a dissolução de minerais da rocha selo poderia resultar na abertura de caminhos para migração do CO_2 . Os mesmos problemas podem ocorrer nos materiais de completação do poço, porém de uma forma acelerada entre o CO_2 e a pasta de cimento (Figura 3.4) e o tubo de revestimento do poço. Porém um dos aspectos mais negligenciados pelo meio técnico-científico é o entendimento dos efeitos em longo prazo do meio geológico na durabilidade e integridade da pasta de cimento de completação de poços (Rochelle *et al.*, 2004).

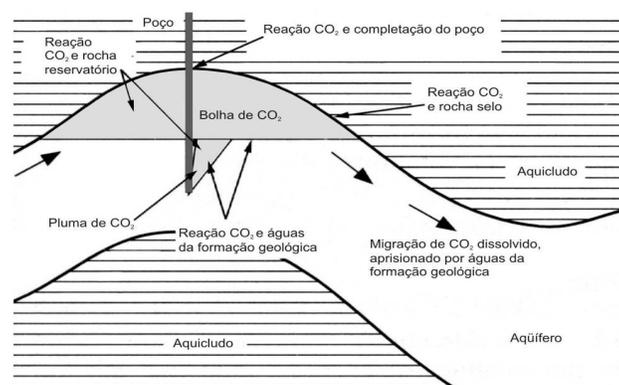


Figura 3-4 - Esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO_2 e possíveis interações com água, rocha e o poço (Rochelle *et al.*, 2004).

4. PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E INTERAÇÃO QUÍMICA COM A ÁGUA

Os reservatórios geológicos encontram-se geralmente em profundidades superiores a 800 m, no qual o dióxido de carbono encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura (gradiente geotérmico de aproximadamente 30°C/km) e pressão (gradiente hidrostático de aproximadamente 10 MPa/km) acima do seu ponto crítico (Marini, 2007; IPCC, 2005). No entanto, a profundidade em que o CO₂ apresenta as condições supercríticas é bastante variável, pois depende da temperatura superficial de injeção e os gradientes geotérmicos do local (Bachu 2000; Bachu 2002; Bachu, 2003).

O diagrama de fases do CO₂, a variação de densidade e viscosidade do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão é apresentada nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

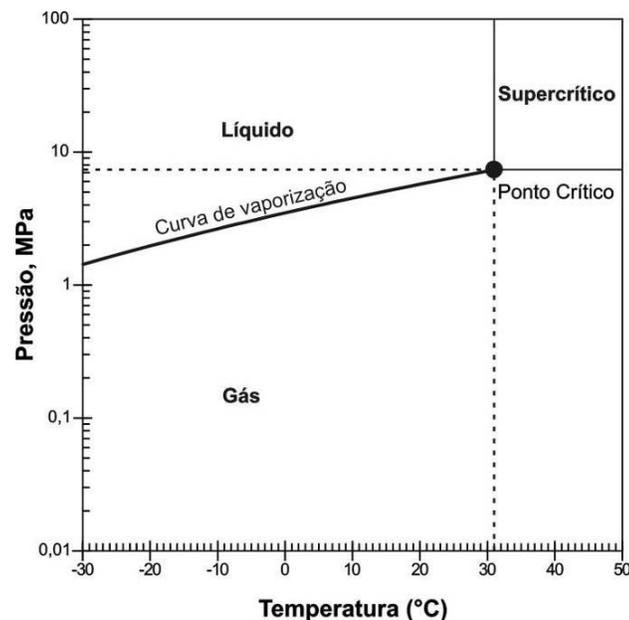


Figura 4-1 - Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2002).

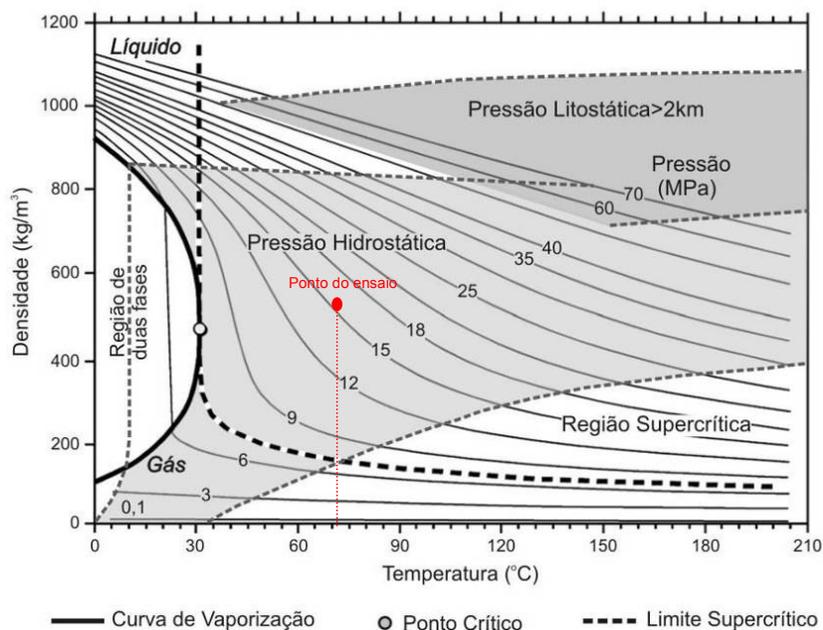


Figura 4-2 - Densidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003).

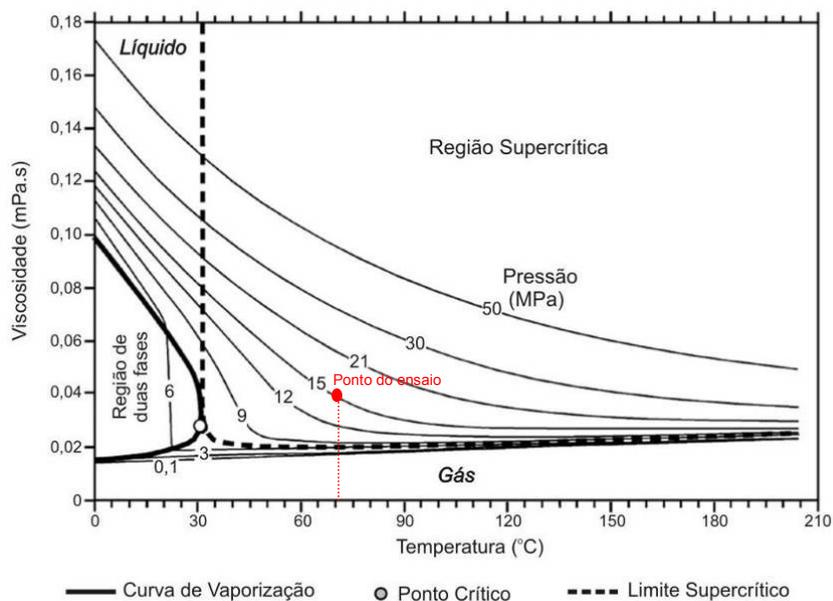


Figura 4-3 - Viscosidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003).

Em condições atmosféricas normais, o CO₂ é termodinamicamente estável, com uma densidade de 1,87 kg/m³, maior que a do ar. Já em temperaturas superiores a 31,1°C e pressões superiores a 7,38 MPa (Figura 3.4), o CO₂ é supercrítico porém se

comporta como um gás com densidades elevadas, que variam entre 150 kg/m^3 a $> 800 \text{ kg/m}^3$ (Figura 3.6), similares a um estado líquido (Bachu, 2003).

O dióxido de carbono pode mudar de fase supercrítica para a fase líquida e, da líquida para a fase gasosa em toda a extensão da curva de vaporização (Figura 3.6) através da região de duas fases (Figura 3.7).

Quanto maior for a densidade do CO_2 , mais eficiente será o seu aprisionamento geológico como uma fase imiscível. Além disso, as forças ascendentes que proporcionam a migração do CO_2 diminuem com o aumento da densidade, sendo mais eficiente o armazenamento do gás (Bachu, 2003).

Já a viscosidade do CO_2 supercrítico diminui com o aumento da profundidade do local de armazenamento devido ao aumento da temperatura e pressão (Figura 4.3) (IPCC, 2005).

A baixa viscosidade do CO_2 favorece uma maior mobilidade e penetração nos poros das rochas, gerando uma fase miscível com o petróleo, proporcionando assim o seu deslocamento no reservatório para o uso em recuperação avançada de petróleo (Nordbotten *et al.*, 2005; IPCC, 2005).

A água presente em formações geológicas profundas, como aquíferos, pode estar condicionada a elevadas temperaturas, muitas vezes acima do seu ponto de fusão em pressão atmosférica. Contudo não ocorre o fenômeno de vaporização da água devido às condições de pressão hidrostáticas em grandes profundidades que proporciona à água o equilíbrio na fase líquida, região acima da curva de saturação após o ponto triplo, ou seja, quanto maior a pressão e a temperatura, maior será o ponto de fusão nesta região (Figura 4.4).

A dissolução do CO_2 em água envolve inúmeras reações químicas que compreende primeiramente a formação do ácido carbônico (H_2CO_3) o qual posteriormente se dissocia na forma de bicarbonato iônico (HCO_3^-) e carbonato iônico (CO_3^{2-}), de acordo com as reações representadas pelas Equações 3.1 a 3.4 (Bachu e Adams, 2003):

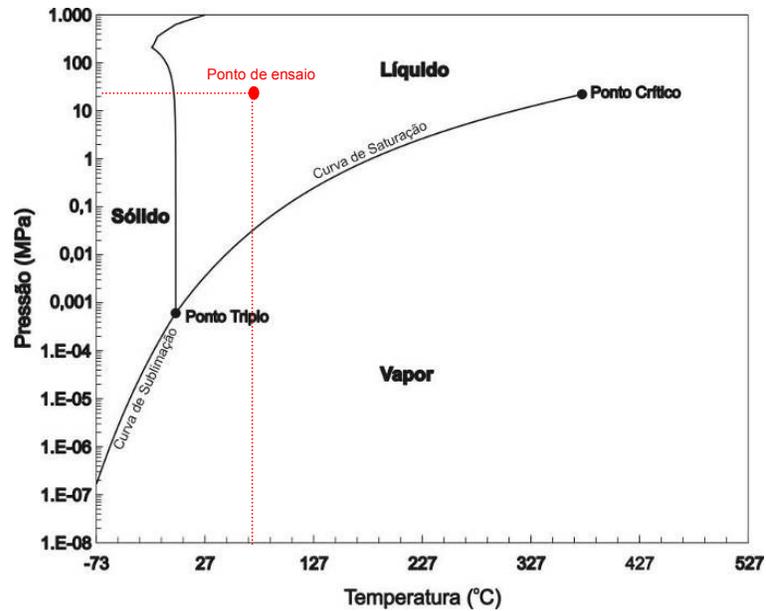


Figura 4-4 - Diagrama de fases da água em diferentes temperaturas e pressões (Chemical Logic, 1999).



A introdução de CO_2 em um aquífero poderia provocar reações de dissolução-precipitação no meio e alterações no pH (Bachu e Adams, 2003, Hangx, 2005).

A solubilidade do CO_2 em água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de temperaturas próximas de 100°C . Após atingir um mínimo de solubilidade, a situação reverte e o índice de solubilidade aumenta com a elevação da temperatura, podendo ser superior à solubilidade inicial (Figura 4.5).

Em relação às águas salinas, a solubilidade do CO_2 diminui conforme o

aumento do percentual de salinidade, porém pode ocorrer certo aumento com a elevação da temperatura e pressão (Figura 4.6).

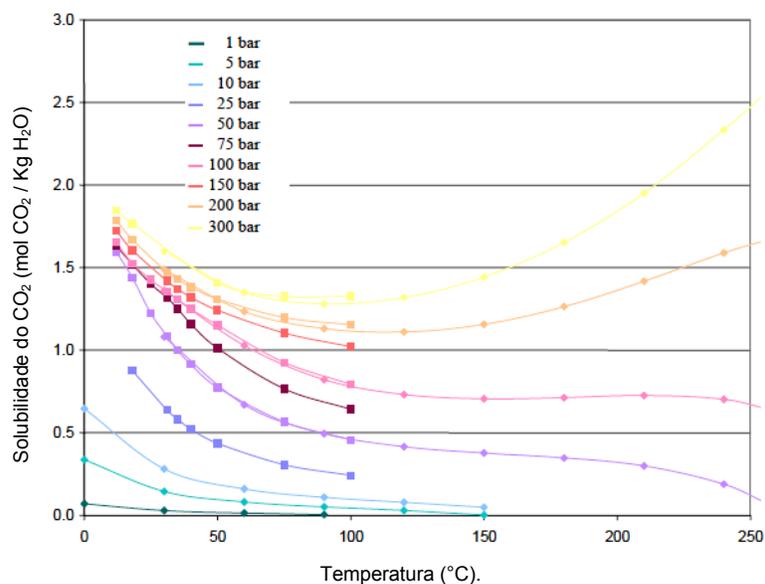


Figura 4-5 - Variação da solubilidade do CO₂ em água com diferentes temperaturas e pressões (Hangx, 2005).

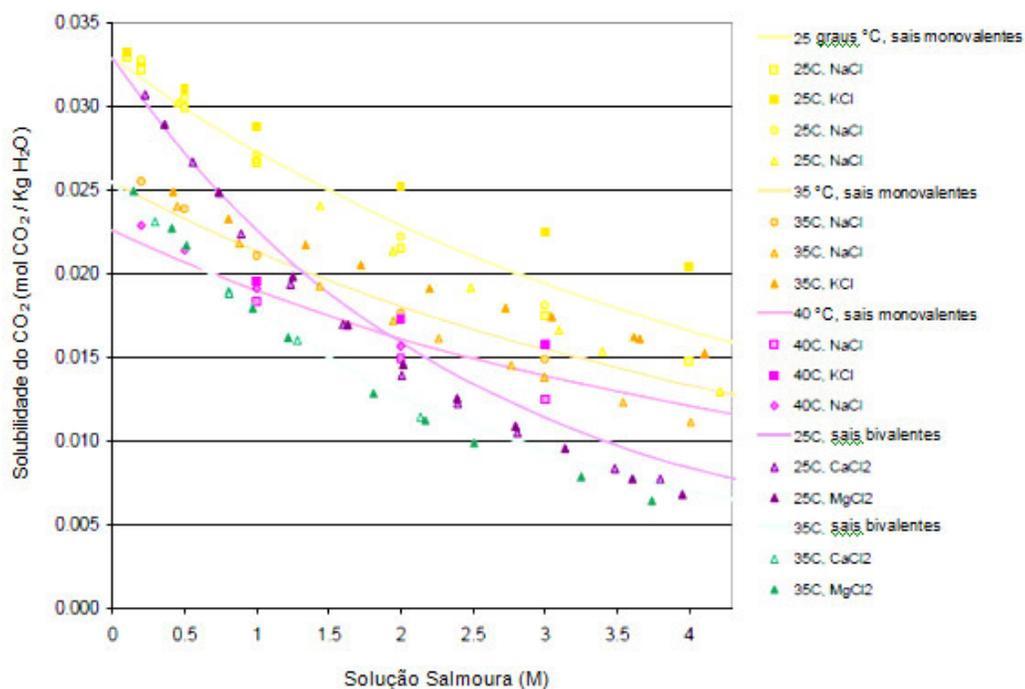


Figura 4-6 - Variação da solubilidade do CO₂ em salmoura com a salinidade da água (Hangx, 2005).

Portanto, os aspectos de dissolução do CO_2 em água são de grande importância para o entendimento dos mecanismos de reação em meio geológico com armazenamento de CO_2 , sendo também o produto desta associação química, ou seja, o ácido carbônico, a principal causa de degradação na pasta de cimento de completção de poços.

5. CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

5.1. Processo de Cimentação de Poços de Petróleo

A perfuração rotativa é o método utilizado para a abertura de poços de petróleo e gás. Este método consiste na utilização de uma broca rotativa que despedaça por atrito a formação rochosa, e uma injeção contínua de fluido de perfuração remove as rochas cortadas e as leva para a superfície. Uma das principais vantagens do método é a de que o fluido de perfuração pode ser bombeado através da broca. Depois da perfuração de uma seção do poço, a coluna de perfuração é retirada do buraco do poço e um tubo de revestimento de aço é introduzido até alcançar o fundo da seção perfurada. Esta operação é executada com o poço cheio de fluido de perfuração. Uma vez que o tubo de revestimento é alocado, procede-se o processo de cimentação geralmente utilizando cimento Portland (Lécolier *et al.*, 2007).

O princípio básico da cimentação de poços consiste no deslocamento da pasta de cimento através do tubo de revestimento até um ponto pré determinado do poço ou do espaço anular (espaço entre o tubo de revestimento e a formação rochosa) (Mian, 1992).

A cimentação primária é a principal operação para a estruturação do poço, que ocorre logo após a descida dos tubos de revestimento, sendo normalmente realizada pelo grupo de equipamentos de perfuração. A cimentação secundária, ou corretiva, engloba as operações de cimentação sob pressão (*squeeze cementing*) que ocorre através de orifícios no tubo de revestimento usado para preencher falhas. Além disso, é usada para a cimentação de tamponamento (*plug cementing*) em poços depletados (Mian, 1992; Lyons, 1996).

A Figura 5.1 apresenta a operação de cimentação de um estágio no poço. A circulação da lama no poço faz parte da etapa de remoção de resíduos gerados na perfuração das formações rochosas. Ou seja, na operação de cimentação primária, um fluido separador é injetado para possibilitar o bombeamento da pasta de cimento, que

irá se deslocar até o preenchimento do espaço anular. Dois *plugs* são usados para separar o fluido e a pasta de cimento da lama de perfuração no poço para que não haja contaminações. A cabeça de cimentação tem duas válvulas que seguram os *plugs* com pinos de liberação. Quando o fluido e a pasta de cimento são bombeados, o pino do *plug* inferior é removido, e logo após a passagem do cimento o pino do *plug* superior é removido, liberando-o e deslocando a pasta de cimento até o final de seu curso (Lyons, 1996, Nelson, 1990).

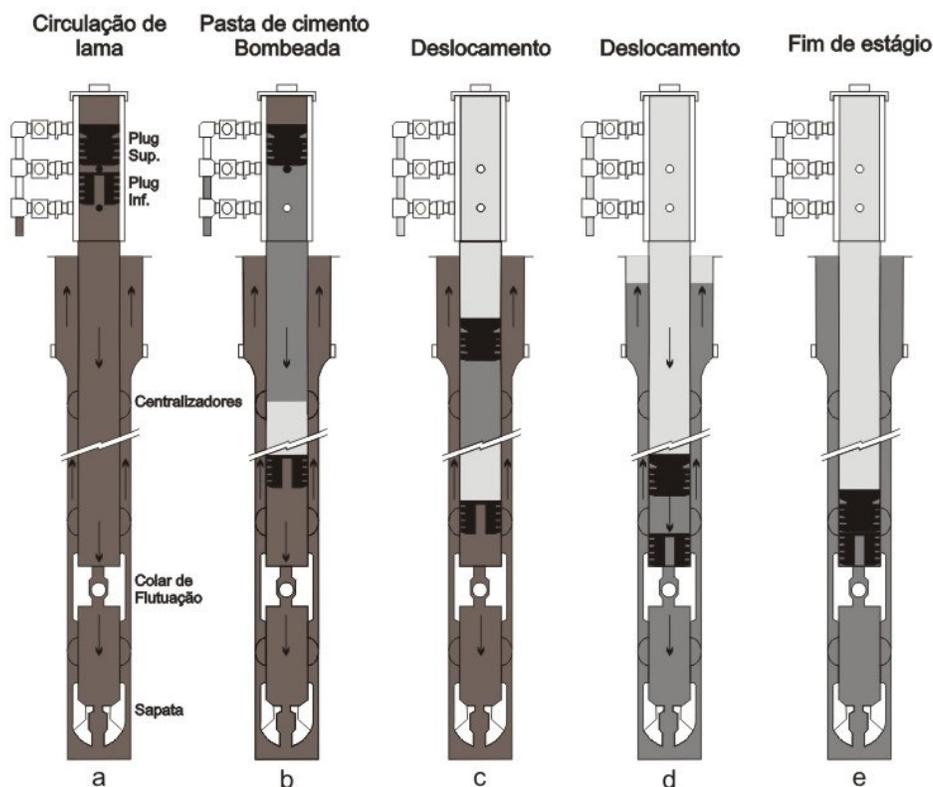


Figura 5-1 - Operação de cimentação primária de um estágio no poço: (a) circulação da lama; (b) bombeamento de fluido separador e pasta de cimento; (c) e (d) deslocamento; (e) fim de estágio. • - pino bloqueado; o - pino liberado (Lyons, 1996).

A cimentação tem diversas funções relacionadas com a integridade estrutural dos poços (Mian, 1992):

- cimentação primária: suporte vertical e de cargas radiais ao tubo de revestimento, isolamento de diferentes zonas, proteção contra a corrosão do tubo de revestimento e confinamento da variação de pressões das formações rochosas;

- cimentação secundária: complementação com pasta de cimento dos defeitos da cimentação primária, reparação dos defeitos do tubo de revestimento e tamponamento de poço depletado.

5.2. Cimento Portland

As anotações químicas do cimento (*Cement Chemist Notation - CCN*) utilizam abreviaturas próprias de modo a simplificar as fórmulas químicas, como são demonstradas no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 - Abreviaturas para as fórmulas químicas do cimento.

C = CaO	S = SiO ₂	A = Al ₂ O ₃	F = Fe ₂ O ₃	T = TiO ₂	M = MgO
K = K ₂ O	N = Na ₂ O	H = H ₂ O	L = Li ₂ O	P = P ₂ O ₅	f = FeO

5.2.1. Composição e Manufatura do Cimento Portland

As matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento Portland, são: cal, sílica, alumina e óxido de ferro. Estas substâncias, quando aquecidas, reagem entre si formando os quatro principais componentes do cimento: o silicato tricálcico ou alita (C₃S), o silicato dicálcico ou belita (C₂S), o aluminato tricálcico (C₃A) e o ferroaluminato tetracálcico (C₄AF), com suas respectivas quantidades que se encontram aproximadamente com 42-60%, 14-35%, 6-13% e 5-10% respectivamente (Mehta e Monteiro, 2008).

O cimento Portland resulta da moagem do clínquer, obtido através de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera, que são dosados e homogeneizados. Posteriormente, o material é conduzido a fornos cilíndricos com mais de 1450°C de temperatura. Após sofrer um aquecimento prévio, a mistura começa a ser aquecida até se transformar de pó em um

líquido pastoso. A primeira reação que se processa é a reação do óxido de ferro com a alumina e cal, formando ferro aluminato tetracálcico, até o esgotamento do conteúdo de ferro. A segunda reação é a combinação da alumina com o excedente de cal, formando o aluminato tricálcico, até o esgotamento do conteúdo de alumina. Finalmente acontece a formação do silicato tricálcio e o silicato dicálcico, podendo ainda resultar cal livre em pequenas quantidades. O clínquer saído do forno passa por um resfriador para redução de temperatura. A temperatura de saída do clínquer varia de 50 a 70°C. Na fase final do processo, aproximadamente 5% de sulfato de cálcio é moído junto com o clínquer com a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento. (Neville, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).

5.2.1- Principais Tipos de Cimento Portland Especial para Cimentação de Poços de Petróleo

Os tipos de cimento para poços são classificados de acordo com o *American Petroleum Institute* (API) especificação 10A, cujas condições de uso são extremamente diferentes dos cimentos utilizados para as construções convencionais. Existem oito diferentes classes de cimento Portland API, classificados de A até H. Estes são designados de acordo com a profundidade do poço, temperatura e pressão que podem ser expostos.

Dentro de algumas classes, os cimentos são classificados por diferentes graus de resistência ao sulfato, baseado no conteúdo de aluminato tricálcico (C_3A) que varia de 0-8%, sendo classificados por: comum, moderada e alta resistência ao sulfato. As classes de cimento B, D, E, F, G e H apresentam somente moderadas e alta resistência a sulfato (API 10A:2002, Nelson, 1990).

A resistência a sulfatos é uma característica importante nos cimentos para poços de petróleo, pois os minerais de sulfatos são abundantes em formação de águas profundas. O sulfato pode se encontrar quimicamente ligado com o magnésio e sódio, na qual reage com a cal do cimento para formar hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio e sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio reage com o aluminato tricálcico do

cimento para formar sulfoaluminato, que causa expansão e desagregação da pasta de cimento (Lyons, 1996).

Os cimentos de classe G e H foram desenvolvidos com uma melhor tecnologia para permitir o uso de aditivos (como aceleradores e retardadores de pega na cimentação), pois em sua fabricação é proibida a adição de glicol ou acetatos que servem para ajudar na moagem do clínquer no processo de manufatura do cimento. Estes produtos químicos interferem diretamente no desempenho dos aditivos na pasta de cimento. Atualmente, estas duas classes de cimento são as mais utilizadas na indústria do petróleo (Nelson, 1990).

No Brasil utilizam-se dois tipos de cimento para a indústria de petróleo similar ao cimento classe G da API, que são classificados por CPP (Cimento para Poços Petrolíferos) classe G de alta resistência ao sulfato e CPP classe especial de moderada resistência ao sulfato (NBR 9831:2006).

As composições químicas das classes G e H são essencialmente idênticas. A principal diferença é a superfície específica de cada um, pois as partículas do cimento de classe H são significativamente mais grossas do que as do cimento de classe G (Nelson, 1990).

Os requerimentos químicos dos cimentos classe G e H (API 10A:2002) são apresentados na Tabela 5.1, na qual são comparáveis com o cimento Portland ASTM Tipo II (ASTM C150) moídos grosseiramente, sem retardador de pega (Mehta e Monteiro, 2008), além de outros dois tipos de cimentos fabricados no Brasil tipicamente usado na construção civil. A composição química dos cimentos classe G e H é formulada a partir do método de Bogue (Bogue, 1927) que se baseia no equilíbrio de fases dos componentes do cimento.

A descoberta de que o tempo de espessamento da pasta de cimento a altas temperaturas pode ser aumentado pela redução do teor de C_3A e pela finura do cimento Portland comum (com o uso de granulometria mais grossa) levou ao desenvolvimento destes cimentos. No caso de aplicação de temperatura acima de 82°C , a pega do cimento deve ser retardada ainda mais pela adição de

lignossulfonatos, produtos de celulose, ou sais de ácido contendo hidroxila. Para temperatura acima de 110°C, a relação CaO/SiO_2 deve ficar abaixo de 1,3 com a adição de sílica para atingir alta resistência após o endurecimento (Mehta e Monteiro, 2008).

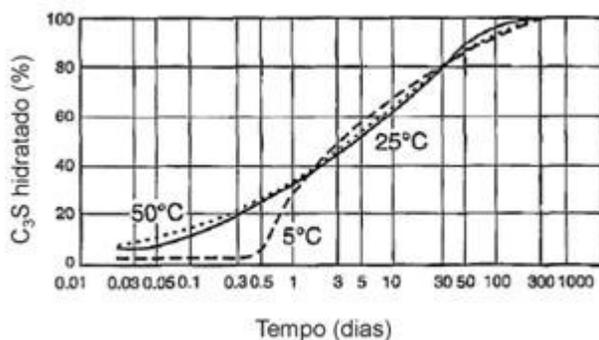
Tabela 5.1 - Requerimentos Químicos dos Cimentos classe G e H com alta resistência a sulfatos em comparação a outros.

Requerimentos Químicos (%máx.)	Tipos de Cimento				
	API 10A NBR9831 G	API 10A H	ASTM C150 TIPO II	NBR 5736 CP IV	NBR 5733 CP V
Óxido de magnésio (MgO)	6,0	6,0	6,0	6,5	6,5
Trióxido de enxofre (SO ₃)	3,0	3,0	3,0	4,0	4,5
Perda ao fogo	3,0	3,0	3,0	4,5	4,5
Resíduo insolúvel	0,75	0,75	0,75	-	1,0
Silicato Tricálcio (C ₃ S)	65	65	-	-	-
Aluminato Tricálcio (C ₃ A)	3,00	3,00	8,0	8,0	8,0
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,75	0,75	0,60	-	-

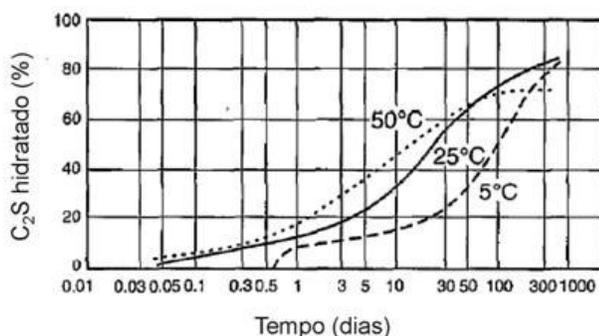
5.2.2. Hidratação do Cimento Portland para Poços de Petróleo

Na presença de água ocorre a hidratação dos compostos do cimento, gerando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita e o monossulfato hidratado. Nos primeiros minutos de hidratação do cimento aparecem os primeiros cristais aciculares de etringita. Algumas horas depois, cristais prismáticos grandes de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrilares de silicato de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio ocupado inicialmente pela água e partículas de cimento em dissolução. Após alguns dias de hidratação, dependendo da proporção de alumina-

sulfato do cimento, a etringita pode se tornar instável e se decompor para formar o monossulfato hidratado, com forma de placas hexagonais (Mehta e Monteiro, 2008). A (Figura 5.2) apresenta a evolução típica de hidratação do cimento (fases C_3S e C_2S) com o tempo e para diferentes temperaturas (Nelson, 1990).



(a)



(b)

Figura 5-2 - Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland com o tempo. a) C_3S e b) C_2S . Adaptado de Nelson (1990).

Em temperaturas abaixo de 100°C o composto C-S-H é parecido com um gel (Figura 5.3) que representa de 50 a 60% do volume de sólidos na pasta de cimento, e é em grande parte o responsável pela coesão e resistência mecânica do cimento hidratado, devido principalmente às forças de ligações interatômicas de Van der Waals. A estequiometria do C-S-H não é bem definida, pois a relação C/S (CaO/SiO_2) e o teor de água variam, modificando sua morfologia, que pode se caracterizar por fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino (Neville, 1997; Taylor, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).

Os cristais de hidróxido de cálcio, que constituem de 20 a 25% do volume da pasta hidratada, apresentam uma estequiometria definida com cristais grandes sob a forma de prismas hexagonais (Figura 5.3). A sua morfologia pode ser afetada pelo

espaço disponível, temperatura de cura e impurezas presentes no sistema (Mehta e Monteiro, 2008).

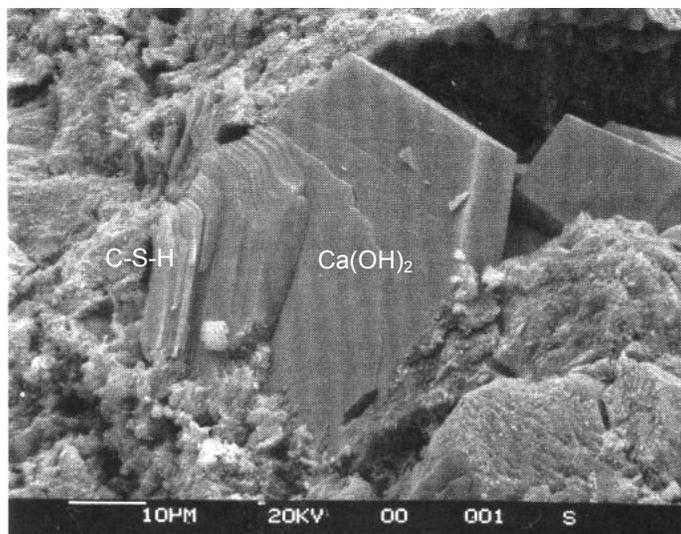


Figura 5-3 - Cristais de hidróxido de cálcio euédrico em uma matriz de C-S-H após um dia de hidratação do cimento Portland classe G em 30°C de temperatura (Rochelle *et al.*, 2004).

Quando a temperatura ultrapassa os 100°C nos primeiros dias de hidratação, a maioria dos cimentos reduz a sua resistência à compressão e aumentam a sua permeabilidade, recuperando depois de um tempo de hidratação estas propriedades (Bensted, 1995; Luke, 2004). Esse fenômeno é conhecido como retrogressão, devido à transformação do C-S-H amorfo em fases altamente cristalinas e mais estáveis em temperaturas elevadas (Méducin *et al.*, 2008; Scherer *et al.*, 2005), porém com baixa resistência mecânica como, por exemplo, o α -C₂SH (Figura 5.4a) (Méducin *et al.*, 2001) presente nas fases ricas em cal (C/S=2) que é formado principalmente no início da hidratação do cimento a partir de 130°C, sendo a sua formação também favorecida com a presença de elevadas pressões (Méducin *et al.*, 2008). Este componente dissolve-se para formar outras fases com o aumento da temperatura, como a hilebrandita (Figura 5.4b) com a mesma relação de C/S e a jaffeita (Figura 5.4c) com maior relação C/S (Méducin *et al.*, 2007).

Em temperaturas elevadas (acima de 600°C) o C-S-H se decompõe principalmente na forma de β -C₂S e C₃S (Peng e Huang, 2008). As fases cristalinas formadas dependem diretamente da relação molar de C/S no sistema C-S-H, da temperatura e em menor escala da pressão (Luke, 2004). Porém, a aplicação de

elevadas pressões na hidratação do cimento adianta a precipitação da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ (Méducin *et al.*, 2008). A Figura 5.5 mostra as fases formadas dependentes destas condições. As novas fases formadas na microestrutura do cimento podem apresentar diferentes volumes molares em relação ao C-S-H amorfo (Tabela 5.2), provocando assim o acúmulo de tensões e alteração no volume dos poros.

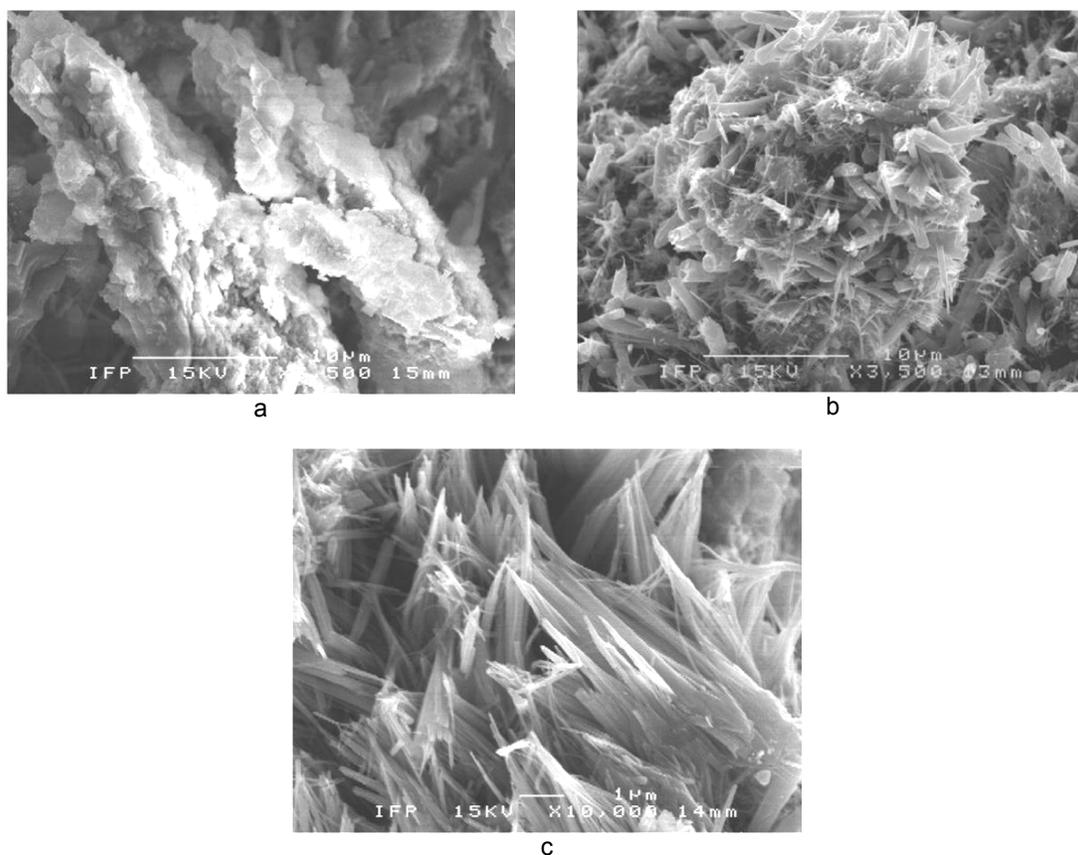


Figura 5.4 - Microestrutura dos cristais formados na pasta de cimento devido à temperatura (a: $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, b: hillebrandita e c: jaffeita) (Méducin *et al.*, 2007).

A adição de materiais siliciosos ao cimento reduz a relação de C/S para 1,0 ou menor, próximo de uma condição isotrópica, impedindo a formação de fases ricas de cal em $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Esse processo evita a força de retrogressão (temperatura $> 100^\circ\text{C}$), além de proporcionar alta resistência após a hidratação da pasta de cimento devido às fases geradas, como a tobermorita (Luke, 2004; Jupe *et al.*, 2008). Este conhecimento tornou-se importante para o desenvolvimento de inúmeros aditivos de sílica para cimentos especiais para poços de petróleo (Mehta e Monteiro, 2008; Colston *et al.*, 2005).

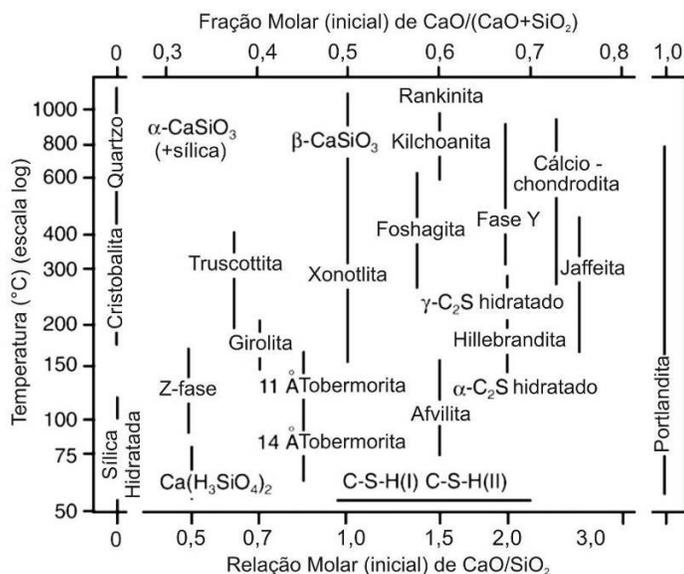


Figura 5-4 - Fases do silicato de cálcio hidratado entre 50°C e 1000°C (Taylor, 1964).

Tabela 5.2 - Fases do silicato de cálcio e o respectivo volume molar (Banco de dados do *Mineralogical Society of America*, 2008).

Fase	Fórmula Química	Volume Molar (cm ³ /mol)	Relação CaO/SiO ₂
Truscottita	Ca ₁₂ Mn ²⁺ ₂ Si ₂₄ O ₅₈ (OH) ₈ ·2(H ₂ O)	931,1	
Girolita	NaCa ₁₆ Si ₂₃ AlO ₆₀ (OH) ₈ ·64(H ₂ O)	1.308,8	
Tobermorita – C-S-H (I)	Ca _{4,3} Si _{5,5} Al _{0,5} O ₁₆ (OH) ₂ ·4(H ₂ O)	282,1	≤1,0
Jennita – C-S-H (II)	Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ ·8(H ₂ O)	464,4	
Xonotlita	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	263,8	
Foshagita	Ca ₄ Si ₃ O ₉ (OH) ₂	154,2	
Afvilita	Ca ₃ (Si ₂ O ₄)(OH) ₆	121,4	
Kilchoanita	Ca ₃ (Si ₂ O ₇)	96,1	
Rankinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇	95,8	≥1,0
Hillebrandita	Ca ₆ Si ₃ O ₉ (OH) ₆	211,4	
Cálcio-Chondrodita	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) _{1,5} F _{0,5}	145,7	
Jaffeita	Ca ₄ (Si ₃ O ₇)(OH) ₆	196,0	

A incorporação de silício ao cimento produz numerosas fases cristalinas novas co-relacionadas com a temperatura, tais como o mineral tobermorita $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ que se forma acima de 110°C . Quando a temperatura se aproxima de 150°C ocorre o aparecimento da xonotlita $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ (Figura 5.6), que apresenta uma estrutura mais porosa que o C-S-H, sendo comum sua formação nas condições geotérmicas dos poços (Scherer *et al.*, 2005). Aproximadamente 250°C a truscottita $[\text{Ca}_{12}\text{Mn}^{2+}_2\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ se forma em detrimento da girolita $[\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, coexistindo com a xonotlita até suas temperaturas de estabilidade máxima, ou seja, 400°C . Estas fases ricas em sílica no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ são intrinsicamente resistentes e podem melhorar a estabilidade e a integridade mecânica do cimento em altas temperaturas na ausência de salmoura. No entanto, devido a pequenas diferenças nas suas respectivas densidades, a recristalização pode desestabilizar e aumentar a permeabilidade no cimento (Luke, 2004; Meller *et al.*,

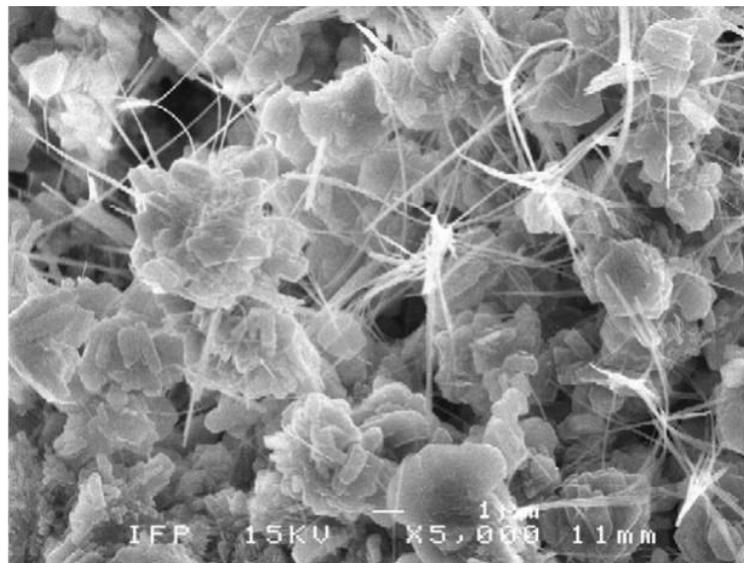


Figura 5-5 - Microestrutura do cristal de xonotlita (fibras) na pasta de cimento (Méducin *et al.*, 2007).

6. DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Os materiais utilizados na estrutura de poços geralmente são projetados com uma expectativa de vida útil em condições geológicas para o período de produção em bacias sedimentares que dura aproximadamente 25 anos (Rochelle *et al.*, 2004). No entanto, a execução da tecnologia de recuperação avançada de petróleo e gás estende o período de produção, exigindo assim maior durabilidade dos materiais. No caso de reservatórios depletados com armazenamento de CO₂, o desempenho dos materiais pode se agravar significativamente devido ao longo tempo de fechamento do poço, o qual exigiria procedimentos específicos de recuperação estrutural destes poços (Cailly *et al.*, 2005). A principal preocupação em termos de degradação dos materiais da estrutura de completação de poços como o tubo de revestimento e principalmente a pasta de cimento, é a possibilidade de fuga do CO₂ armazenado para a superfície em longo prazo.

Segundo Lécolier *et al.* (2007), destacam-se três zonas da cimentação com maior probabilidade de degradação: a região próxima da rocha selo ou da rocha reservatório durante a produção, durante a injeção de CO₂ e nas cimentações primária e secundária após o período de produção e nas operações de re-injeção.

A Figura 6.1 apresenta as possíveis formas de fuga do dióxido de carbono: por meio da pasta de cimento de tamponamento, da pasta de cimento do espaço anular e através do tubo de revestimento de um poço. Os detalhes (a) e (b) mostram a fuga de CO₂ na interface do tubo de revestimento e da pasta de cimento do espaço anular e de tamponamento, respectivamente; no detalhe (c) a fuga do CO₂ ocorre através dos poros da pasta de cimento degradada; no detalhe (d) ocorre através da corrosão do tubo de revestimento; no detalhe (e) ocorre através das fissuras na pasta de cimento de preenchimento anular e no detalhe (f) ocorre na interface entre a pasta de cimento de preenchimento anular e da formação rochosa.

A degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento e respectivamente das suas interfaces envolve uma série de processos físico-químicos de reação de

carbonatação acelerada, que será abordada no decorrer da pesquisa.

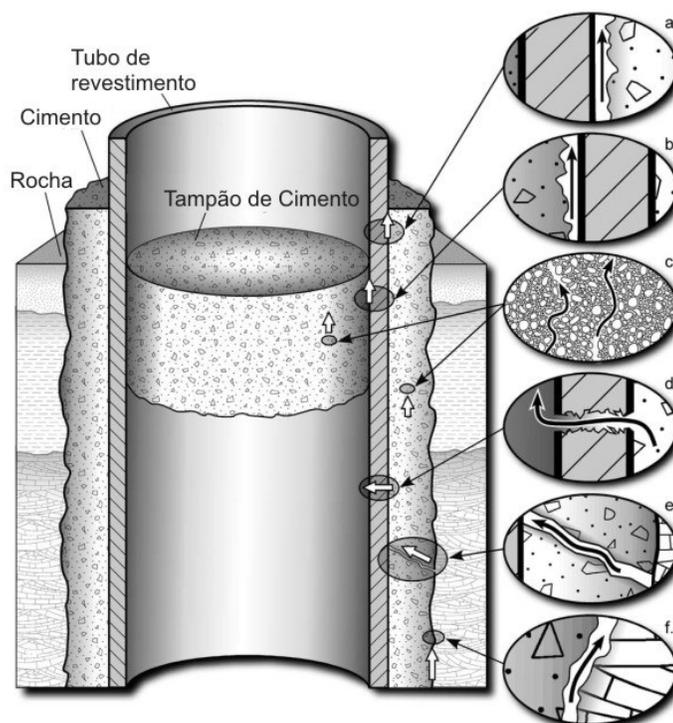


Figura 6-1 - Representação das possíveis formas de escapamentos de CO₂ em poços (Gasda e Celia, 2005).

6.1. Aspectos Físico-Químicos da Degradação da Pasta de Cimento Classe G

Devido aos produtos da hidratação ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H, C-A-S-H) e aos álcalis do cimento (K_2O e Na_2O) a solução dos poros da pasta de cimento proporciona um pH alcalino. Porém, o CO_2 é um gás ácido, que sob condições supercríticas tem uma baixa viscosidade e alta densidade, apresentando baixa tensão superficial. Desta forma, há um grande potencial para penetrar e dissolver na solução dos pequenos poros e aumentar a reatividade da pasta de cimento, induzindo as reações de carbonatação de forma acelerada (Bertos *et al.*, 2004; Rochelle *et al.*, 2004; Hartmann *et al.*, 1999; García-González *et al.*, 2007).

Alguns estudos realizados em laboratório, como os de Barlet-Gouédard *et*

al., 2007; Duguid *et al.*, 2004; Kutcho *et al.*, 2007, têm mostrado que o processo de degradação da pasta de cimento pode ocorrer em alguns dias de ensaio, principalmente na presença de ácido carbônico, mostrando que a pasta de cimento oferece uma baixa resistência ao ataque ácido e que pode sofrer perdas das propriedades, especialmente na área superficial.

Inicialmente, a exposição ao CO₂ supercrítico pode aumentar a resistência à compressão da pasta de cimento e reduzir a sua permeabilidade (Scherer *et al.*, 2005). Porém, com o tempo de exposição, a pasta de cimento apresenta perdas das propriedades, como observado por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) que após 6 semanas de exposição da pasta de cimento classe G ao CO₂ supercrítico (a 90°C e 28MPa) houve uma perda de 30% na resistência à compressão e 12% de aumento na porosidade. Quando o CO₂ dilui-se em água ou salmoura (de aquíferos, águas subterrâneas ou águas pluviais infiltradas) ocorrem alterações químicas formando o ácido carbônico (H₂CO₃), sendo uma solução extremamente agressiva para a pasta de cimento alcalina (Scherer *et al.*, 2005; Bertos *et al.*, 2004).

A reação de degradação da pasta de cimento por ácido carbônico se caracteriza por frentes de reações químicas de carbonatação acelerada (Figura 6.2) (Kutcho *et al.*, 2007; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007), nas quais se apresentam com estrutura de multi-camadas (Duguid *et al.*, 2004; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007). Observa-se que existem características próprias em cada uma das regiões do sistema devido às reações químicas que buscam a condição mais favorável de equilíbrio através da dissolução e precipitação de fases (Rochelle *et al.*, 2004). As regiões resultantes do processo de degradação se formam devido às diferentes taxas de reação em cada uma delas, na qual apresentam uma variação de densidade, expansão volumétrica, dureza e porosidade definindo as características de cada região presente (Kutcho *et al.*, 2007). A portlandita e o silicato de cálcio hidratado do cimento são progressivamente consumidos para produzir o carbonato de cálcio, sílica e água (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

A reação na solução dos poros da pasta de cimento inicia-se pela dissociação do ácido carbônico na forma de íons de carbonato, bicarbonatos e hidrogênio iônico devido a um ligeiro decréscimo do pH para aproximadamente abaixo

de 11 (Equação 1), na qual difunde-se em direção a matriz do material. Devido à dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Equação 2), os íons Ca^{2+} e OH^- lixiviam para a solução dos poros, reagindo com o bicarbonato e íons carbonatos, precipitando o carbonato de cálcio (Equações 3 e 4), predominantemente em forma de calcita (Bertos *et al.*, 2004; García-González *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007; Hartmann *et al.*, 1999; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

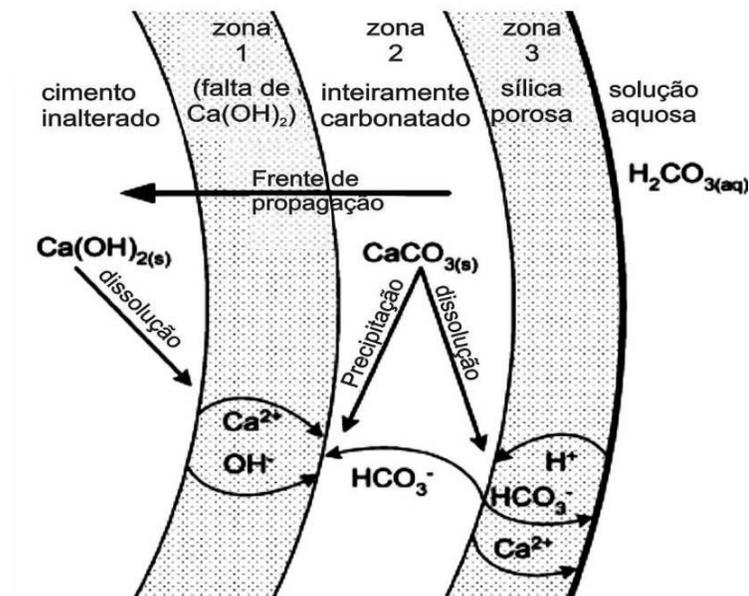
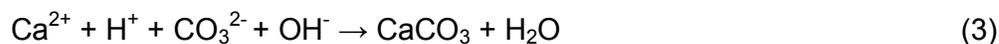
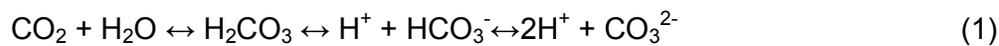


Figura 6-2 - Precipitação de carbonato de cálcio devido a reação em ácido carbônico consumindo a Portlandita e o Silicato de Cálcio Hidratado (Kutchuko *et. al.*, 2007).

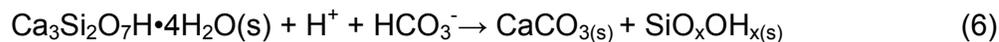


O pH alcalino da pasta de cimento em contato com o CO_2 ácido promove um gradiente de pH em pequenas distâncias na frente de carbonatação, podendo

influenciar na solubilidade das fases (Kutchko *et al.*, 2007; Rochelle *et al.*, 2004). Porém, logo que o Ca(OH)_2 é totalmente consumido, o CaCO_3 inicia a sua dissolução na forma de bicarbonato de cálcio (equação 5) que é duas ordens de magnitude mais solúvel que a portlandita, proporcionando o aumento da pressão capilar do CO_2 nos poros, levando a um significativo decréscimo do pH (Scherer *et al.*, 2005). Como o sistema não tem mais a habilidade de manter o pH elevado, o C-S-H e os componentes anidros (fases C_3S ou C_2S) remanescentes na pasta de cimento se dissociam na forma de sílica amorfa (equação 6.6) (Kutchko *et al.*, 2007).

Devido à presença de elevadas temperaturas e pressões, a sílica amorfa pode se recristalizar na forma de SiO_2 (Peiyu *et al.*, 2007).

A dissolução da ferrita e das fases de aluminato produzem lixiviação de Fe^{3+} e Al^{3+} na pasta de cimento, porém este processo é mais lento e ocorre em pH mais baixo que na descalcificação do C-S-H e da portlandita (Lécolier *et al.*, 2007).



Segundo Kutchko *et al.* (2007), o aumento da temperatura e pressão na hidratação do cimento influenciam na taxa de degradação por carbonatação devido às mudanças na morfologia e distribuições dos cristais de portlandita na matriz da pasta de cimento, diminuindo assim a sua solubilidade. Isto ocorre provavelmente devido a densa formação das fases de C-S-H (característica em temperaturas de 50-80°C) em torno desses grãos (Figura 6.3) (Rochelle *et al.*, 2004; Lécolier *et al.*, 2007).

O processo de carbonatação pode promover alterações volumétricas na pasta de cimento durante a reação do CO_2 com a tobermorita amorfa (fase do C-S-H com $V_{\text{molar}}=287 \text{ cm}^3/\text{mol}$), que resulta na formação da calcita ($V_{\text{molar}}=36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) e sílica amorfa ($V_{\text{molar}}=29,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$), gerando um aumento do volume sólido em aproximadamente 30% com aplicação da equação 9, podendo melhorar as condições de selamento da pasta de cimento em poços. No entanto, a tobermorita e a jannita (fases do C-S-H) ao longo do tempo podem apresentar um volume molar de

aproximadamente $500 \text{ cm}^3/\text{mol}$, o que representaria um decréscimo de volume sólido de 25% com aplicação da equação 7. Esta reação poderia ser prejudicial à integridade da pasta de cimento em poços, provocando possivelmente aumento generalizado da porosidade ou mesmo a geração de fissuras (Rochelle *et al.*, 2004).

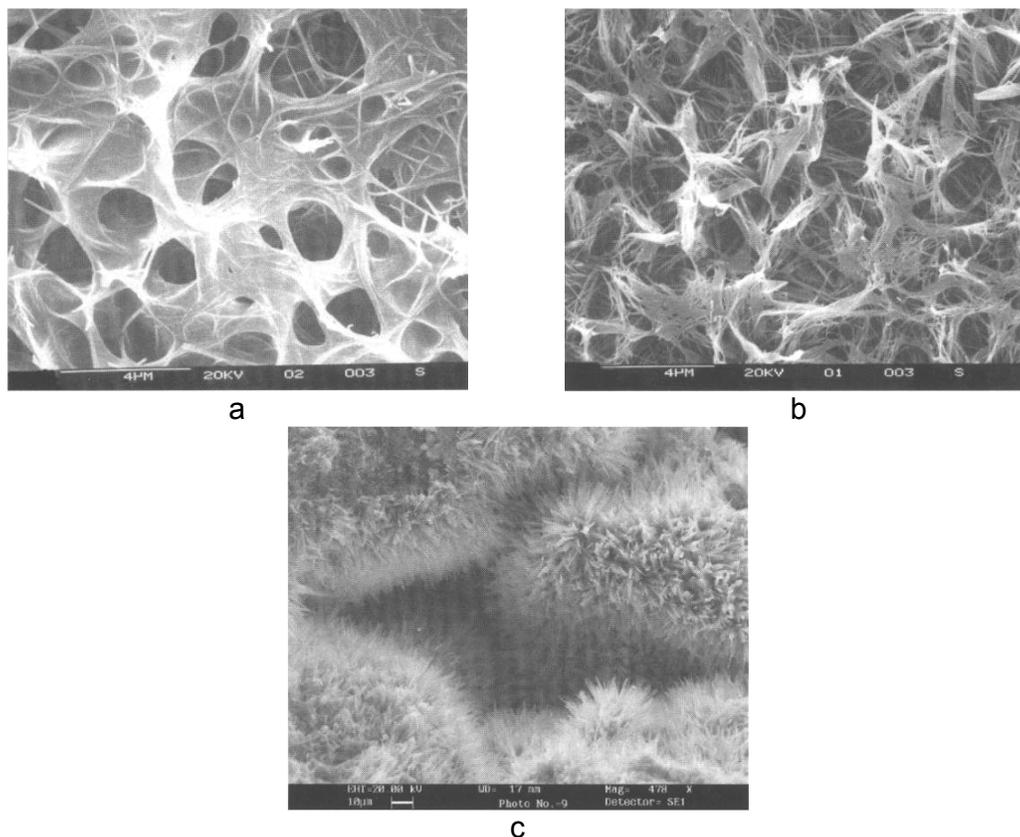


Figura 6-3 - Imagens das configurações morfológicas do C-S-H na temperatura de 70°C e pressão de 0,1 MPa: (a; b) após 5 meses; (c) após 6 meses (Rochelle *et al.*, 2004).

Alguns pesquisadores consideram o fenômeno de lixiviação devido ao ataque ácido na pasta de cimento uma das conseqüências mais prejudiciais da degradação por CO_2 em presença de solução para com a integridade física da pasta de cimento, a qual gera aumento da porosidade, permeabilidade e diminuição da resistência mecânica (Scherer *et al.*, 2005; Lécolier *et al.*, 2007; Peiyu *et al.*, 2007). Além disso, a elevação da temperatura proporciona acelerada cinética de hidratação do

cimento, gerando perda de integridade mecânica na pasta de cimento classe G devido à variação de fases do C-S-H que tende a ser mais cristalina, se tornando uma fonte de porosidade (Lécolier *et al.*, 2007; Le Saoût *et al.*, 2006; Le Saoût *et al.*, 2005; Le Saoût *et al.*, 2004).

6.1.1. Permeabilidade/Difusão do CO₂ na Pasta de Cimento

Os materiais porosos como o cimento hidratado permitem a entrada de solução e fluido através do transporte por capilaridade, sendo regidas pela tensão superficial da solução dos poros que depende das características de viscosidade e densidade. A permeabilidade (k') na pasta de cimento depende principalmente da estrutura dos poros, ou seja, o diâmetro, conectividade e distribuição dos poros. O coeficiente de permeabilidade da pasta de cimento recém misturada é da ordem de 10^{-14} m^2 , com o progresso da hidratação a porosidade capilar decresce diminuindo também o coeficiente de permeabilidade. A permeabilidade típica da pasta de cimento após o processo de hidratação é de aproximadamente 10^{-20} m^2 (10^{-5} miliDarcy), utilizando o fator de conversão ($k = 10^7 k'$), obtém-se a permeabilidade em unidade linear de fluxo (k) aproximado de 10^{-13} m/s , onde os poros que controlam a permeabilidade em materiais cimentosos são extremamente pequenos ($<10\text{nm}$) (Mehta e Monteiro, 2008; Scherer *et al.*, 2007; Nelson, 1990; Scherer *et al.*, 2005; Celia *et al.*, 2004; Christensen *et al.*, 1996).

A teoria que segundo a literatura (Scherer *et al.*, 2007; Lécolier *et al.*, 2007; Taylor, 1990; Garboczi, 1990; Vichit-Vadakan e Scherer, 2002; Gasda e Celia, 2005; Nordbotten *et al.*, 2005) mais representa o fluxo de fluido na pasta de cimento endurecida é a lei de Darcy (equação 8), que diz que o fluxo (Q) é proporcional à diferença de pressão (P).

$$Q = \frac{kA(P_1 - P_2)}{\mu l} \quad (8)$$

Onde, Q é o fluxo do fluido no meio (m^3/s), k' é a permeabilidade do meio (m^2), A é

área transversal do meio (m^2), μ é a viscosidade do fluido (kg/m.s ou Pa.s), l é o comprimento de exposição do meio (m) e (P_1-P_2) é a diferença de pressão entre o meio interno (pressão capilar) e o meio externo (ex: atmosférico).

No entanto, a Lei de Darcy exige o alcance de um estado estacionário (equilíbrio) do fluxo, algo que muitas vezes é difícil obter na pasta de cimento, porque a solução dos poros da pasta apresenta tensão superficial que se comporta similarmente como um gel de superfície, fator que não contribui favoravelmente ao transporte de fluidos (Christensen *et al.*, 1996; Scherer *et al.*, 2007).

A taxa de penetração de CO_2 no volume da pasta de cimento pode ser estimada com base na difusão dada pela segunda Lei de Fick que relaciona o tempo com as características difusivas do material, como mostra a equação 9 de forma simplificada (Tuutti, 1982).

$$x_{CO_2} = \sqrt{Dt} \quad (9)$$

Onde t é o tempo de exposição, geralmente em anos; x_{CO_2} é a espessura ou profundidade de carbonatação, geralmente em mm; D é a característica de difusividade do CO_2 na pasta de cimento (propriedades dependentes da permeabilidade), geralmente em m^2/s .

A Tabela 6.1 mostra coeficientes de difusão do CO_2 no cimento obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais. Os coeficientes de difusividades calculados com base em dados experimentais variam entre 10^{-14} a 10^{-11} m^2/s para os diferentes autores, exceto para o caso de Duguid (2009), cujos experimentos envolveram a presença de rocha e tempo de ensaio longo (um ano). O baixo coeficiente de difusão encontrado por este autor (10^{-16} a 10^{-17} m^2/s) foi atribuído à precipitação de carbonatos nos poros da rocha que dificultou a difusão do CO_2 através da mesma para chegar até o cimento.

O processo de carbonatação acelerada na pasta de cimento propicia grande quantidade de precipitação de carbonato de cálcio na zona adjacente à borda da

superfície (Figura 6.4) com características de baixa porosidade, fazendo com que a taxa de difusão decresça com o tempo, fator que em alguns casos dificulta uma projeção linear e contínua da carbonatação (Kutchko *et al.*, 2007; Strazisar *et al.*, 2008). Logo, a reação de carbonatação por CO₂ supercrítico inicia-se rapidamente com grande taxa de penetração, porém abranda-se com o tempo.

Tabela 6.1 - Coeficientes de difusão do CO₂ obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais.

Autor/Condição Experimental	Coeficiente de difusão (D) do CO ₂ no cimento (m ² /s)
Barlet-Goudart <i>et al.</i> (2006) Água- 90°C-28 MPa	$1,34 \times 10^{-11}$
Duguid e Scherer (2010) Solução salina 0,5M- 25°C- Patm	$1,01 \times 10^{-12}$
Kutchuko <i>et al.</i> (2007,2008) CO ₂ supercrítico úmido- 50°C-30 MPa	$1,90 \times 10^{-14}$
Laudet <i>et al.</i> (2011) Água- 90°C-8 MPa	$\sim 3,00 \times 10^{-12}$
Moraes (2012) Água- 50°C-15 MPa	$7,3 \times 10^{-12}$
Moraes (2012) Água- 90°C-15 MPa	$8,6 \times 10^{-12}$
Duguid (2009) Solução salina, pressão atmosférica 20°C e 50 °C, com a presença de rocha	10^{-16} a 10^{-17}

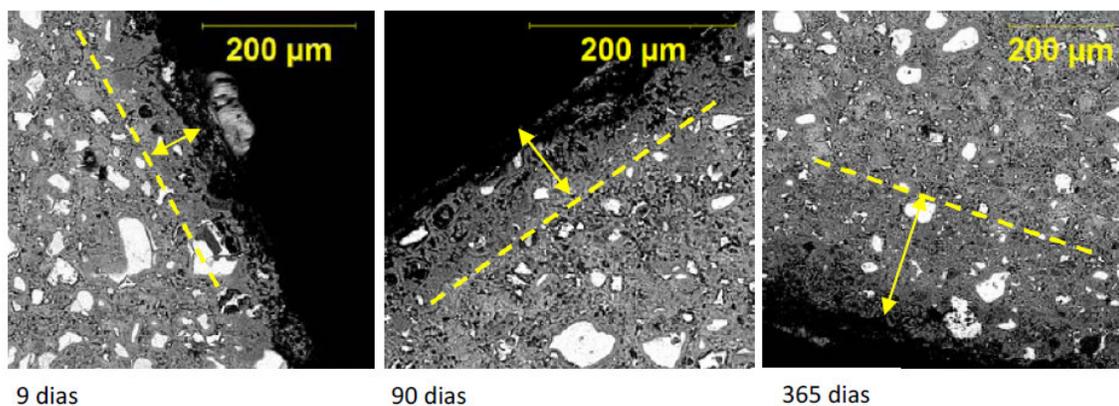


Figura 6-4 - Profundidade da camada carbonatada na pasta de cimento classe H após 9, 90 e 365 dias de exposição ao CO₂ supercrítico (Kutchko *et al*, 2007).

6.1.2. Precipitação de Carbonato de Cálcio na Pasta de Cimento

O carbonato cálcio mais comum após a carbonatação da pasta de cimento é a calcita, que tem estrutura hexagonal-R e escalenoédrica-hexagonal e pode se apresentar de variadas formas (Figura 6.5 e Figura 6.6a e 6.6c), sendo predominante incolor. O outro carbonato que pode ser formado é a aragonita, que tem estrutura ortorrômbica e bipiramidal (Figura 6.5 e Figura 6.6b e 6.6d) e sendo também de coloração incolor.

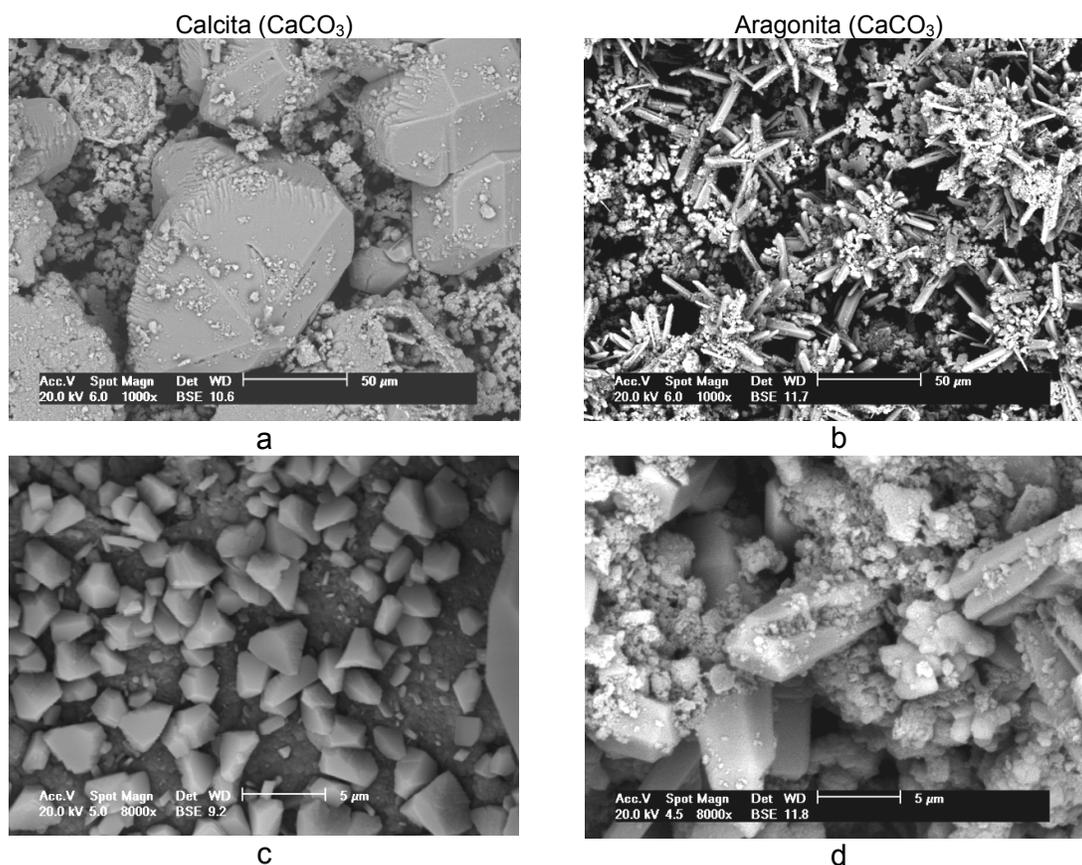


Figura 6-5 - Formação de minerais de carbonato de cálcio: (a, c) calcita e (b, d) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por CO₂ supercrítico em 150°C e 10 MPa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007).

A aragonita é menos estável do que a calcita e muito menos comum. Os cristais formam-se geralmente na pasta de cimento submerso em soluções contendo CaCO₃ dissolvido, formando-se sobre os cristais de calcita, sendo estes os cristais mais superficiais formados na pasta de cimento (Figura 6.6d). Após a precipitação de calcita e aragonita os fragmentos dos minerais desagregam-se sob a forma de pó (Klein, 1993; Bertos *et al.*, 2004).

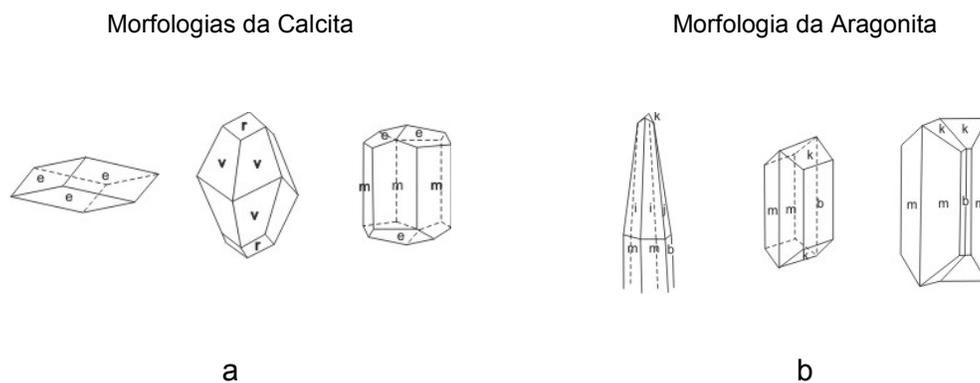


Figura 6-6- Morfologia dos cristais: (a) calcita e (b) aragonita (Klein e Hurlbut, 1993).

6.1.3. Precipitação de Sílica Amorfa

A descalcificação do silicato de cálcio hidratado e dos componentes anidros da pasta de cimento no processo de carbonatação acelerada provoca a dissociação da sílica amorfa (Figura 6.6 a) e a formação de carbonato de cálcio em meio da densa precipitação de sílica (Figura 6.6b) (Kutchko *et al.*, 2007).

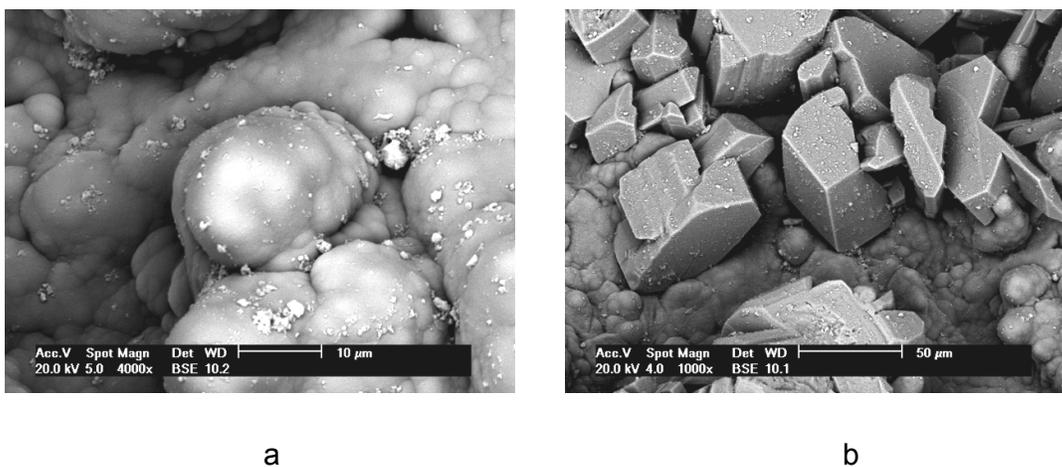


Figura 6-7 - Precipitação de sílica amorfa na superfície da pasta de cimento, após 21 dias de reação em CO₂ supercrítico. (a) microestrutura da sílica amorfa (b) formação de carbonato de cálcio em meio da sílica amorfa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007).

7. CORROSÃO DO TUBO DE REVESTIMENTO

A corrosão eletroquímica do aço ocorre na presença de agentes agressivos com o CO_2 , sendo favorecida com a presença diferencial de água ou solução e oxigênio ao longo do material, além de diferenças composicionais ou de acabamento superficiais do próprio metal ou devido a diferenças que podem haver na própria pasta de cimento de interface. A corrosão eletroquímica se caracteriza por reações de perda de massa (região anódica) e deposição de produtos de corrosão (região catódica). A corrente elétrica formada flui até alcançar a igualdade de potenciais entre as áreas catódicas e anódicas (Bentur *et al.*, 1997). Esta tendência de equilíbrio leva os átomos de ferro a passarem através da solução que está submetido, transformando-se em cátions de ferro, deixando para trás o metal com carga negativa, formando a pilha de corrosão na presença de reagentes redutores (Gemelli, 2001). Os tubos de revestimento dos poços de petróleo em meio geológico geralmente são confrontados com a corrosão devido ao contato com ambientes aquosos de formações rochosas saturadas e aquíferos salinos profundos. Basicamente todos os ataques em soluções aquosas são de natureza eletroquímica, que podem produzir a degradação da interface cimento-aço e diminuição da seção resistente do metal.

Resumidamente, o tubo de revestimento pode sofrer os seguintes tipos de corrosão (Talabani *et al.*, 2000):

- *corrosão uniforme*: corrosão em toda a extensão superficial do tubo quando esta fica exposta ao meio agressivo;

- *corrosão puntiforme*: a corrosão localizada sob a forma de pites ou alvéolos. O desgaste mecânico ou abrasão do tubo durante a perfuração do poço podem propiciar este tipo de corrosão devido à deposição de água salgada e oxigênio na superfície áspera do metal durante a operação de cimentação.

- *corrosão galvânica*: este tipo de corrosão pode ocorrer em toda a extensão do tubo de revestimento, se não houver a proteção da pasta de cimento. Sendo típico nas zonas de conexão entre dois tubos, formando uma célula eletroquímica. Na maioria dos casos, o tubo condutor é soldado ou ligado ao interior do tubo de revestimento. A

presença da água salgada no espaço anular do poço ou o mau emprego da pasta de cimento irá fornecer um caminho preferencial do eletrólito, a fim de descarregar a corrente galvânica, causando continuamente a corrosão;

- *corrosão intergranular*: ocorre entre os grãos da rede cristalina do metal, quando o material sofre solicitações de tensão;

- *corrosão transgranular*: ocorre intragrãos da rede cristalina, podendo levar à fratura, quando houver esforços mecânicos;

- *fragilização pelo hidrogênio*: corrosão originada pela ação do hidrogênio atômico que se difunde para o interior do aço, propiciando a sua fragilização, causando a perda de ductilidade e de resistência à tração do metal.

São extremamente graves as três últimas formas de corrosão quando existe ação conjunta de solicitação mecânica e meio corrosivo. A corrosão uniforme pode apresentar graves conseqüências ao tubo de revestimento quando expostas em ambiente com CO₂. A corrosão por pite, por se tratar de cavidades localizadas em pontos, pode agir como um concentrador de tensões, possibilitando a corrosão sob tensão fraturante.

A reação de corrosão do aço envolve reações de oxidação ou anódica (equação 1) e reações de redução ou catódica (equação 2). Neste processo os íons de Ferro migram em direção à região catódica, enquanto as hidroxilas (OH⁻) migram para a região anódica. Neste fluxo iônico ocorre a formação do hidróxido de ferro II, apresentado na equação 3 (Shreir, 1979).



A corrosão do ferro na presença de CO_2 que pode ser demonstrada através da reação anódica (dissolução do ferro) formando o carbonato de ferro (FeCO_3) e reação catódica (produção de H_2) demonstrado na Equação 4 (Carey *et al.* 2009).



A Figura 7.1 mostra a dissolução do ferro e formação do carbonato de ferro na superfície do aço em interface com uma pasta de cimento Portland (Carey *et al.* 2009).

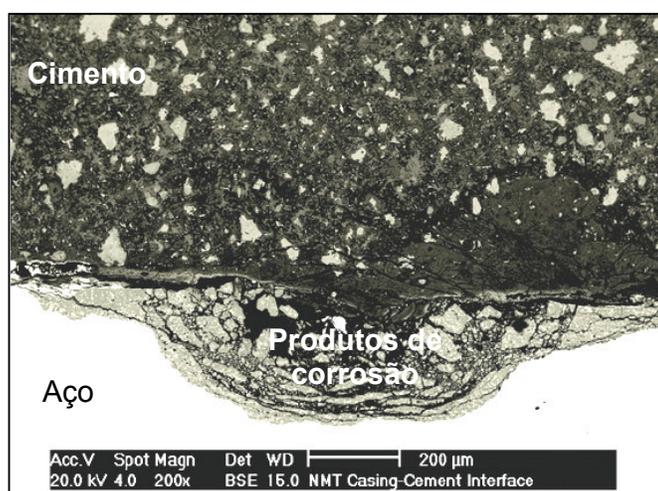


Figura 7-1 - Microscopia da dissolução do aço (abaixo, cor brilhante) adjacente a pasta de cimento (cinza, com pontos brilhantes). A dissolução do aço é preenchida com a deposição de carbonato de ferro (Carey *et al.*, 2009).

Segundo Cui *et al.* (2006), o aumento da temperatura na reação do CO_2 em estado supercrítico com o aço pode diminuir as taxas de corrosão, devido principalmente ao aumento da concentração de carbono na camada passivadora do metal fazendo com que ela se torne mais uniforme e compacta sem expor o substrato metálico, sendo esta camada formada principalmente por FeCO_3 e $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita).

Como o carbonato de ferro é pouco solúvel em água, a reação poderá ser limitada dando lugar a reação a partir da solução de CO_2 dissolvido em água na forma de ácido carbônico (Pfennig e Bähler, 2009). Esta solução se transforma em bicarbonato iônico, reduzindo o pH da solução e, conseqüentemente, aumentando a

agressividade para o aço.

As principais reações em meio de solução com bicarbonato em contato com a superfície do aço são descritas nas Equações 5 e 6.



Tavares (2010) analisou a influência da presença do CaCO_3 , principal produto de degradação da pasta de cimento em presença de CO_2 , na corrosão do aço baixo carbono API 5L (grau B), a fim de contribuir para o entendimento das condições que poderiam comprometer a integridade dos tubos de aço em contato com a pasta de cimento de um poço de petróleo, em soluções de salmoura saturada com CO_2 . A composição da solução foi baseada no cenário geológico do campo de petróleo de Tupi na Bacia de Santos sobre a camada geológica do pré-sal: solução saturada com CO_2 , NaCl e CaCO_3 e solução com CO_2 e NaCl em uma temperatura de 80°C e uma pressão de 15 MPa. O principal produto de corrosão, na presença do CaCO_3 em solução, foi o carbonato de ferro enriquecido de cálcio (Figura 7.2) e a taxa de corrosão média observada foi de 0,67 mm/ano durante as primeiras 72 horas de reação. Ao contrário do cimento fresco, os resultados experimentais indicam que o cimento degradado (carbonatado) não impede a corrosão inicial do aço, apesar da sua degradação promover elevada quantidade de carbonatos alcalinos em solução. Além disso, a presença do cálcio como elemento substitucional proporcionou distorção na rede cristalina do filme de carbonato de ferro enriquecido de cálcio formado na superfície do aço, o que pode contribuir para uma menor resistência do filme.

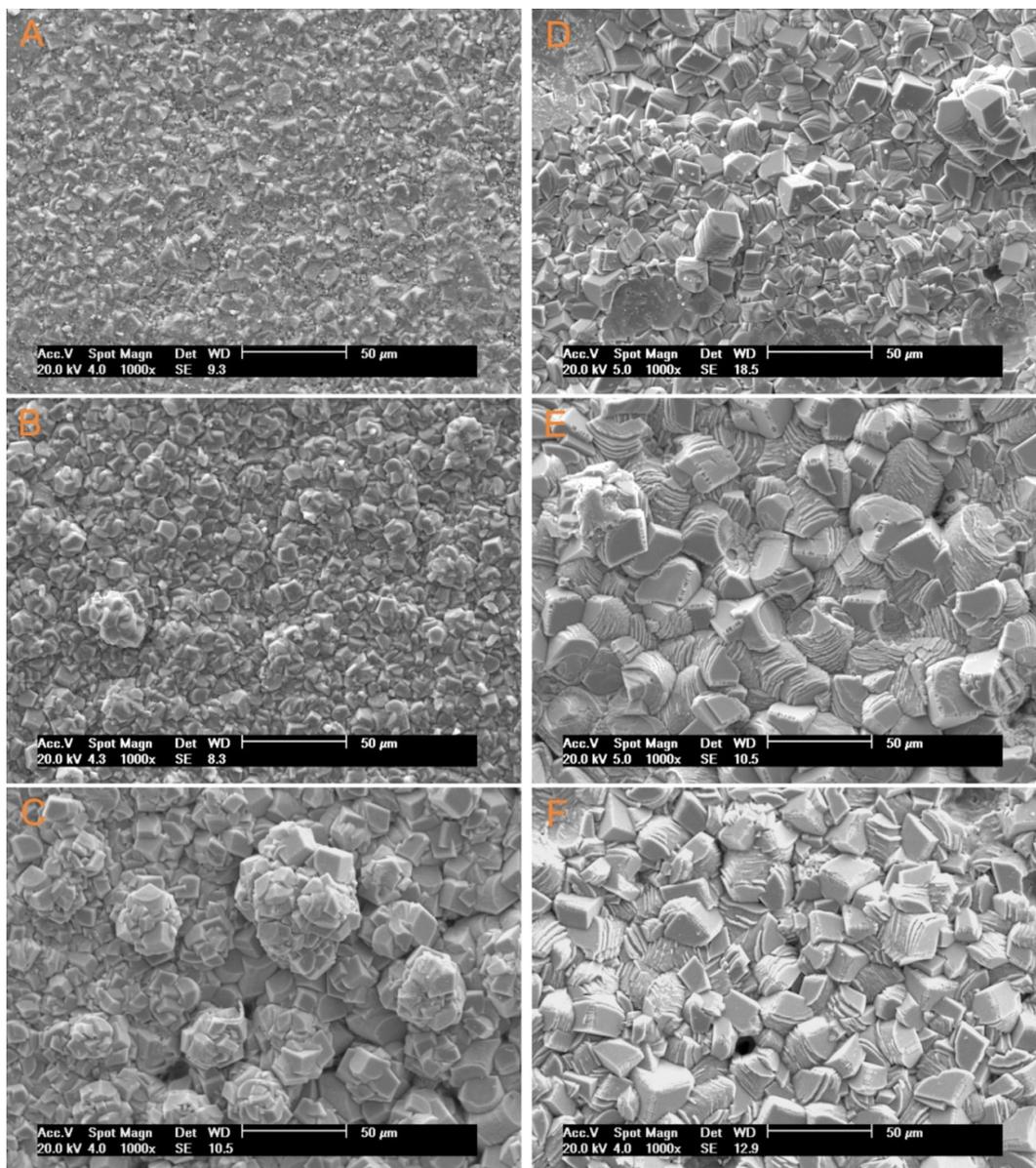


Figura 7.2 - Cristais de carbonato do filme de produtos de corrosão em função do tempo de exposição: (A) 72h em $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$, (B) 336h em $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$, (C) 672h em $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$, (D) 72h em H_2O-CO_2-NaCl , (E) 336h em H_2O-CO_2-NaCl , (F) 672h em H_2O-CO_2-NaCl . (Tavares, 2010).

7.1. Degradação nas Interfaces: Pasta de Cimento-Rocha e Pasta de Cimento-Aço

A integridade de aderência das interfaces da pasta de cimento de completção com o tubo de revestimento e a formação rochosa é considerada um fator

preponderante para a integridade do sistema de selamento do poço (Akgün e Daemen, 2000). Porém, um dos preferenciais percursos de fluxo (gás e fluido) ocorre ao longo das interfaces cimento-tubo de revestimento e cimento-rocha, pois a microestrutura da pasta de cimento apresenta relativa baixa permeabilidade, na ordem de 10^{-20} m^2 , não demonstrando um significativo fluxo quando não apresenta nenhum tipo de degradação (Nelson, 1990; Scherer *et al.*, 2005; Celia *et al.*, 2004).

A resistência de aderência interfacial de um poço é regida principalmente por forças físicas que envolvem resistência ao cisalhamento e resistência hidráulica (Nelson, 1990; Smith, 1990), na qual pode sofrer perda da aderência devido às tensões mecânicas sofridas durante o ciclo de vida do poço em campos de petróleo, facilitando a migração do CO_2 (Cailly *et al.*, 2005; Mainguy *et al.*, 2007). Porém, na ausência de defeitos na pasta de cimento (como fissuras) e nas suas ligações de interfaces, o transporte de fluidos para o interior da matriz da pasta de cimento ocorre principalmente por processos difusivos (Lécolier *et al.*, 2007).

A principal causa de defeitos de aderência na estruturação de um poço na região anular pode ser devido à falta de rugosidade do aço e da rocha, presença de óleo na superfície do tubo de aço, retração do cimento após o processo de hidratação, presença de lama remanescente do processo de perfuração e presença de tensões de origem térmica, hidráulica e/ou mecânica, entre outros (Nelson, 1990; Smith, 1990; Jun *et al.*, 2007).

Em um cenário de armazenamento de CO_2 , a pasta de cimento de completação é passível de degradação por ação ácida, como explicado anteriormente, levando a um aumento da porosidade e permeabilidade intrínseca do material, que ocorre principalmente na região de superfície e interface da pasta de cimento, formando canais de fuga para o CO_2 (Gasda *et al.*, 2007; Gasda e Celia, 2005; Gasda *et al.*, 2004; Peiyu *et al.*, 2007). Além disso, muitos poços são parcialmente cimentados, facilitando a ocorrência de uma rápida migração do CO_2 até a superfície ou para as formações rochosas subjacentes, independentemente do potencial de vedação da rocha selo (Rochelle *et al.*, 2004).

Contudo, há muito poucos estudos envolvendo aspectos químicos e

mineralógicos relacionados com a influência da formação rochosa e do tubo de revestimento na integridade do cimento.

Carey *et al.* (2007) analisaram testemunhos de pasta de cimento (Figura 7.3) extraídos a 6 metros acima da rocha selo de um poço de petróleo que foi exposto ao CO₂ supercrítico por 30 anos, na unidade de Sacroc no Texas, EUA. Na análise da pasta de cimento identificaram a migração do CO₂ devido à presença de duas zonas distintas de carbonatação correspondentes às interfaces. Na interface cimento-tubo identificaram uma camada escura (1 a 3 mm) com a presença de carbonato de cálcio (calcita e aragonita), halita (NaCl) e poucos componentes amorfos. Na interface cimento-rocha foi identificada, uma camada laranja (1 a 10 mm) contendo também carbonato de cálcio (nas formas de calcita, aragonita e vaterita), NaCl e substancial quantidade de componentes amorfos residuais (com a presença de alumínio e sílica) com elevada porosidade.



Figura 7-2 - Testemunho de pasta de cimento extraído de um poço da unidade de Sacroc no Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO₂ supercrítico por 30 anos (Carey *et al.*, 2007).

Para realização de estudos dos efeitos do CO₂ no cimento na interface cimento/rocha reservatório, Duguid (2009) confeccionou uma amostra constituída por um disco de rocha (arenito Bere) com um orifício, o qual foi preenchido com cimento, como ilustra a (Figura 7.4a). O orifício na rocha foi perfurado fora do centro para a difusão do CO₂ ocorrer em diferentes distâncias através da rocha para atingir o cimento. Por conseguinte, a profundidade de ataque é maior quando o cimento está mais próximo da superfície da rocha e diminui gradualmente em torno do perímetro. Após a cura da pasta de cimento, a amostra foi fatiada em discos de espessura de 8 mm para a realização dos experimentos (Figura 7.4b). As faces do disco foram

cobertas com folhas de teflon e aço inoxidável para que a difusão do ácido carbônico ocorresse preferencialmente radialmente. Os experimentos foram conduzidos a 20°C e 50 °C a pressão atmosférica e o pH da solução foi variado com a adição de HCl ou NaOH. O cimento utilizado foi o classe H com relação de água/cimento de 0,38 e a solução usada foi NaCl 0,5 M saturada com CO₂ e com SiO₂.

O perfil de degradação por CO₂ das amostras, envolvendo interface com rocha e cimento, ao longo do tempo é mostrado na Figura 7.5.

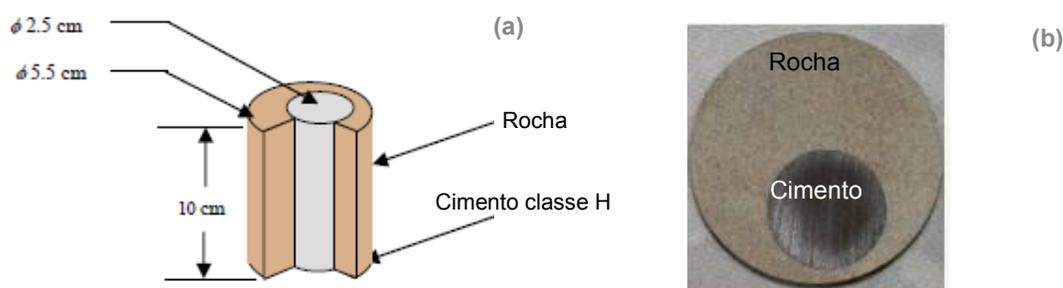


Figura 7-3 - a) Desenho esquemático do corpo de prova desenvolvido por Duguid (2009) para estudos da integridade do cimento na interface com rocha reservatório, o qual foi posteriormente fatiado em discos de 8 mm de espessura (b).

A Figura 7-6 mostra a profundidade de degradação do cimento por CO₂ em função da raiz quadrada do tempo para pH=3, pH=4, pH= 5 a 20 °C e para pH= 3 a 50°C, respectivamente, a pressão atmosférica. A profundidade de degradação do cimento variou de 0,27 mm (pH=4 e temperatura de 20°C) a 0,58 mm (pH=3 e temperatura de 50°C). Kutchuko *et. al.* (2007) encontrou resultados similares, determinando uma profundidade de 0,67 mm de degradação do cimento (sem a presença de rocha) quando exposto a uma solução de NaCl 0,17 M saturada com CO₂ (pH de ~ 2,9) a 50°C e 30,3 MPa. Observa-se na Figura 7-6 que após 2 meses de exposição do cimento ao CO₂ ocorre uma mudança significativa na taxa de degradação. Para o autor, a troca na inclinação do gráfico pode estar associada com a precipitação de carbonato de cálcio nos poros do cimento e o cessamento do consumo da portlandita e do C-S-H em prol da dissolução do carbonato de cálcio precipitado anteriormente, que é o estágio final do processo de degradação (processo de bicarbonatação).

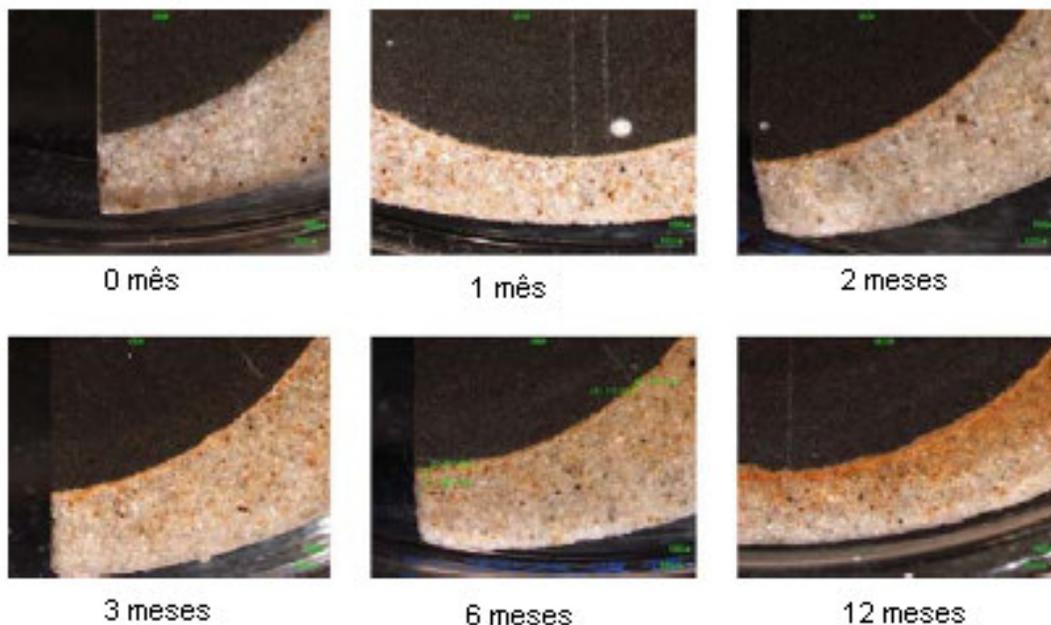


Figura 7-4 - Perfil de degradação por CO₂ das amostras de rocha e cimento ao longo do tempo para pH= 3 e temperatura= 20°C (Duguid, 2009).

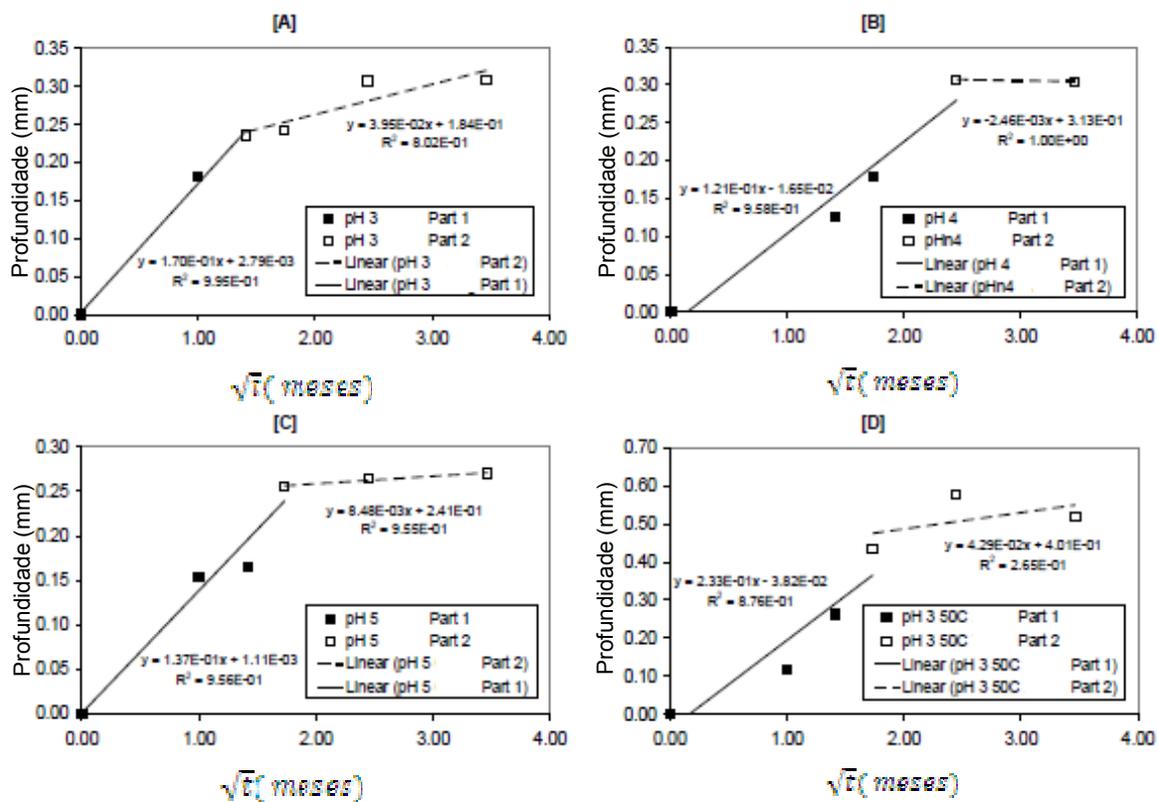


Figura 7-5 - Profundidade de degradação do cimento por CO₂ na presença de rocha reservatório, em função da raiz quadrada do tempo para pH=3, pH=4, pH= 5 a 20 °C e para pH= 3 a 50°C, respectivamente, a pressão atmosférica (Duguid, 2009).

A partir da inclinação da segunda reta, Duguid estimou o tempo que levaria para a degradação da pasta de cimento atingir todo o anel de cimento de um poço de 25 mm de espessura. O tempo estimado foi muito longo, variando de 29.300 anos para pH= 3 e temperatura de 50°C a 724.300 anos para pH= 5 e temperatura de 20°C.

Em estudo sobre a degradação da pasta de cimento abordado por Santra e Sweatman (2011) na presença do CO₂ supercrítico em poços de petróleo, onde é realizada a recuperação avançada do óleo (EOR), foram confeccionados corpos de prova com arenito e pasta de cimento, com dimensões de 6,35 cm de comprimento e 2,54 cm de diâmetro. Dois tipos de cimento foram utilizados, cimento classe G e um cimento resistente ao CO₂ denominado de sistema A, ambos preparados conforme norma API RP 10B. Para a preparação dos corpos de prova foi retirado o miolo da rocha e cimentado o orifício. A cura dos corpos de prova foram realizados em uma autoclave com água a uma pressão de 13,8 MPa a uma temperatura de 60°C durante 28 dias. Os testes foram realizados em um reator (Figura 7.7) para simular as condições específicas de poços em que a bainha do cimento pode ser exposta em água saturada com CO₂ supercrítico e CO₂ supercrítico com 40% de umidade. Os ensaios foram realizados em duas etapas, 15 dias para um conjunto de amostras e 90 dias para o segundo conjunto, para os dois meios, a uma pressão de 13,8 MPa e temperatura de 60°C. Embora os autores citem o tempo de 90 dias, os mesmos só apresentaram resultados de 15 dias de exposição ao CO₂.



Figura 7-6 - Células de teste estático usados para a realização dos ensaios de degradação do cimento em presença de rocha com CO₂ supercrítico (Santra e Sweatman, 2011).

Após 15 dias de exposição ao CO_2 foram retiradas amostras, seccionadas e a extensão da zona degradada quimicamente foi visualmente observada após tratamento com fenolftaleína (exceto para o sistema de CO_2 supercrítico com 40% de umidade, que não foi tratada com fenolftaleína) (Figura 7-7). Como a fenolftaleína é um indicador de base, a mesma colore de rosa a região rica em portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na pasta de cimento e então a profundidade de penetração de CO_2 , que envolve o consumo da portlandita, pode ser mais claramente observada pela extensão da região de coloração cinza. A profundidade de penetração de CO_2 foi um pouco maior no caso de amostras submetidas ao CO_2 supercrítico com 40% de umidade após 15 dias que em água saturada com CO_2 . Observaram também que o arenito atuou como uma barreira à difusão de CO_2 e é mais proeminente no caso de um sistema A que com o uso de cimento classe G. Esses autores salientaram que a precipitação de carbonato de cálcio por si só não constitui um problema para a pasta de cimento, a menos que haja uma excessiva precipitação que poderá levar a bainha de cimento a fissurar. Contudo, é a dissolução do carbonato de cálcio na presença de ácido carbônico (CO_2 e H_2O) que leva à formação de bicarbonato de cálcio, que é solúvel em água, que degrada a pasta de cimento. Segundo esses autores, a presença do arenito poderá reduzir as chances do cimento sofrer o processo de bicarbonatação, prolongando assim a vida do anel cimentício.

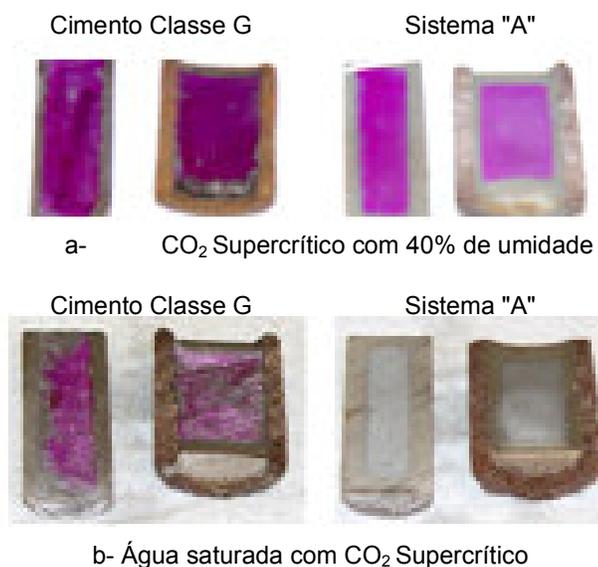
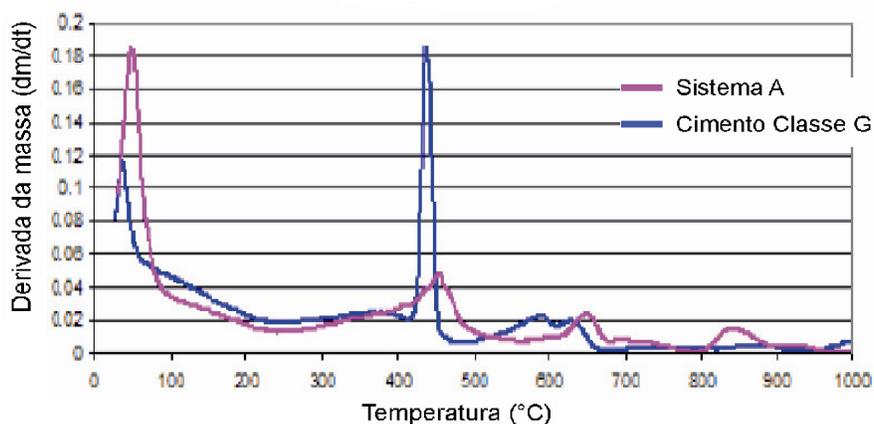
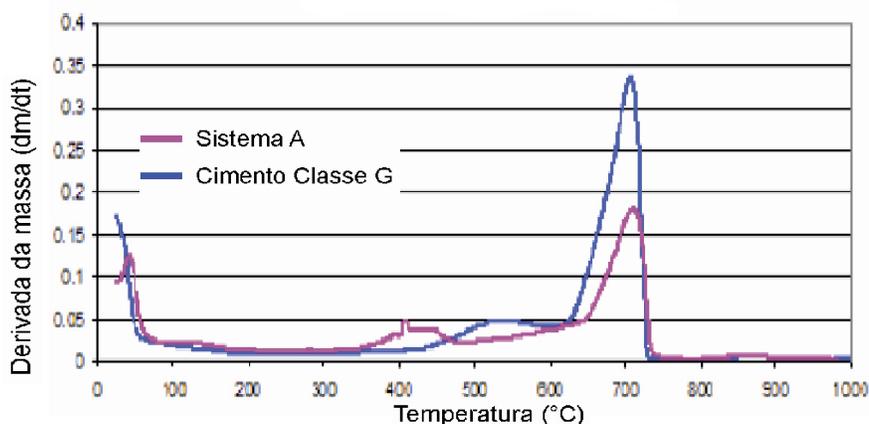


Figura 7-7 - Amostras, seccionadas e tratadas com fenolftaleína corante (exceto para o sistema de CO_2 supercrítico com 40% de umidade, o qual não foi tratado com fenolftaleína, após exposição ao CO_2 por 15 dias (Santra e Sweatman, 2011).

A Figura 7.9a mostra os termogramas (obtidos por análises de TGA) das pastas de cimentos hidratadas (cimento classe G e sistema A) antes de serem expostos ao CO_2 , ilustrando a quantidade de Portlandita formada durante a hidratação dos mesmos. Pode-se observar que a quantidade de Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formada durante a hidratação do sistema A é muito menor que no caso do uso de cimento classe G. O termograma da Figura 7.9b mostra que a menor quantidade de portlandita (quase a metade) formada no sistema A se reflete também na formação de menos CaCO_3 quando o cimento entra em contato com CO_2 por 15 dias. Isso se dá porque há uma menor quantidade de produtos que podem reagir com o CO_2 para formar CaCO_3 , o qual reage com a água para formar bicarbonato de cálcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ que é solúvel em água, validando assim a hipótese de que para aumentar a resistência da pasta de cimento ao CO_2 é importante reduzir a quantidade de produtos que podem reagir com o mesmo para formar o CaCO_3 .



a- Antes da exposição ao CO_2



b) Após 15 dias de exposição ao CO_2

Figura 7-8 - Termogramas obtidos por TGA evidenciando diferenças de comportamento entre cimentos classe G e Sistema A, antes (a) e após (b) reação com CO_2 . Adaptado de Santra e Sweatman (2011).

Wigand *et al.* (2009) estudaram a degradação do cimento em presença de uma rocha capeadora (xisto rico em ilita da Formação Wolfcamp, oeste do Texas, EUA), na forma de pó, a 26,2 MPa e 54 °C, os quais foram expostos ao fluxo CO₂ e brine através da rocha por 99 dias. Para a melhor observação dos produtos de degradação formados, induziram uma fratura na amostra de cimento. O principal produto formado foi carbonato de cálcio. A camada alterada quimicamente observada no cimento, adjacente à fratura, foi de aproximadamente 5 mm. Foi observada uma menor reatividade do cimento nos experimentos realizados com a presença de rocha.

Carroll *et. al.* (2011) estudaram a degradação do cimento classe G na presença de arenito (rocha reservatório) e xisto (rocha capeadora) em solução salina contendo CO₂, a 95°C e 10 MPa. Fragmentos de arenito e xisto (~10 g) foram utilizados nos experimentos, os quais foram retirados de um reservatório de armazenamento de carbono no campo de Krechba, Salah, Argélia. Estes autores observaram como principais produtos de interação do cimento/arenito com o CO₂ carbonatos na forma de aragonita e calcita e sílica amorfa, enquanto que no caso do cimento/xisto os principais produtos resultantes da interação com o CO₂ foram carbonatos e esmectita. O fato de se formar esmectita pode estar relacionado com a presença em maior quantidade no xisto de cloritos e ilita. Esses resultados são particularmente importantes para modelagem geoquímica.

Já Carey *et. al.* (2009) investigaram a degradação da pasta de cimento em presença do aço. Os experimentos foram realizados em uma amostra de 5 cm de diâmetro de pasta de cimento e incorporado em seu centro um retângulo de aço (Figura 7.10). O furo para o encaixe do aço foi alargado para forçar uma falha de ligação do aço com a pasta de cimento. Para os experimentos, foi criado um caminho para a passagem do CO₂ artificialmente na interface realizando ranhuras no aço (0,2-0,8 mm de profundidade). O experimentos foram conduzidos a 40 ° C e 28 MPa de pressão confinante, por um período de 394 horas, e 6,2 L de uma mistura 50:50 de CO₂ supercrítico e 30.000 ppm de NaCl salmoura passou através 10 centímetros de calcário antes de fluir através do comprimento de 6 cm pelo cimento (Figura 7.10).

O fluxo de CO₂ e salmoura foi mantido em 10-20 mL/hora, os fluidos produzidos foram analisados por espectroscopia de emissão atômica e o corpo de prova foi

seccionado e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e EDS. A modelagem numérica dos experimentos foi feita com o código de transporte reativo, FLOTRAN, que inclui uma equação de estado para o CO_2 e solubilidade dependente de força iônica do CO_2 em da solução aquosa.

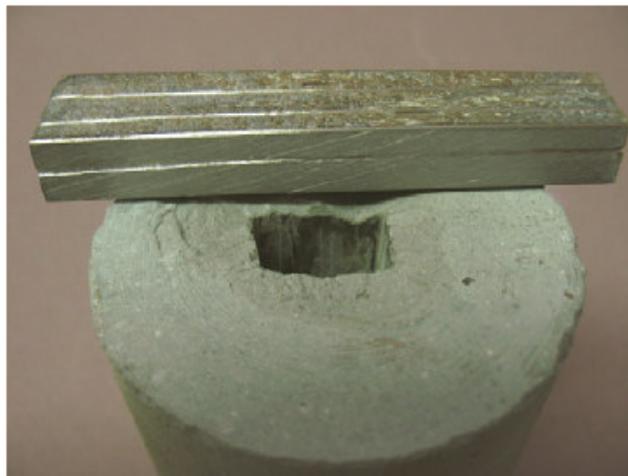


Figura 7-9 - Corpo-de-prova desenvolvido por Carey *et. al* (2009) para estudos de degradação na interface cimento/aço. O corpo de prova de cimento tem 5 cm de diâmetro e a barra de aço foi encaixada no furo central para a realização dos experimentos

A permeabilidade do sistema cimento/aço aumentou durante o experimento de $\sim 0,52$ Darcy para 0,67 Darcy (Figura 7.11). Essa mudança foi atribuída a presença do calcário, podendo estimar a permeabilidade do compósito de cimento invólucro-a sobre 10 D com base em uma aproximação da Lei de Poisson para fluxo capilar.

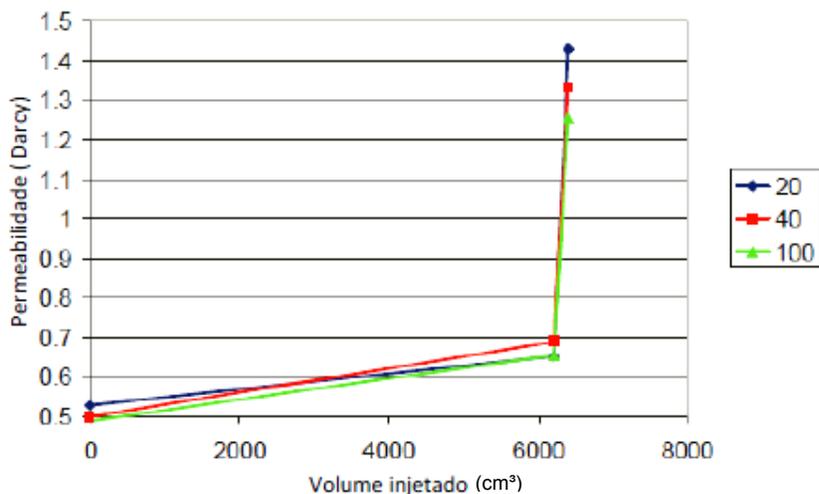


Figura 7-10 - Permeabilidade da pasta de cimento, com o aço, depois de ser exposto ao CO_2 (Carey *et. al.*, 2009).

A análise por EDS indicou o carbonato de ferro (FeCO_3) como principal produto de corrosão do aço. O exame detalhado dos produtos da degradação depositados mostraram variações na densidade do material e na concentração de ferro (Figura 7.12), indicando que os produtos de corrosão são poucos cristalinos e de estequiometria variável.

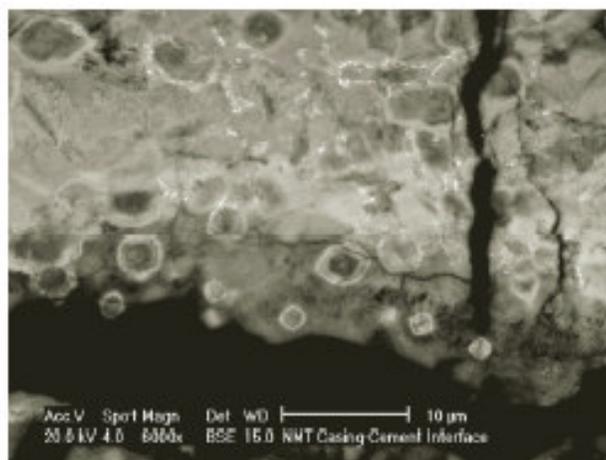


Figura 7-11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando produtos de corrosão na interface aço/cimento (Carey *et al.*, 2009).

A corrosão do aço em um sistema envolvendo revestimento de cimento é um processo electroquímico, no qual ambas as reações químicas e fluxo de corrente elétrica estão envolvidos. Devido à elevada alcalinidade do cimento com pH variando de 12,5 a 13,5, inicialmente, uma camada de passivação estável protege o aço contra a corrosão (filme de corrosão). No entanto, o contato do CO_2 pode reduzir o pH para um valor abaixo de 9 por reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do cimento. Com a queda do pH ocorre a despassivação do aço, aumentando assim a suscetibilidade à corrosão. Contudo, a pasta de cimento teve uma profundidade de degradação de apenas 50-250 μm para 394 horas de ensaio. Portanto, o fluxo de CO_2 e salmora produziu corrosão no aço significativa com deposição de FeCO_3 , já a reação no cimento foi limitada pela difusão lenta do CO_2 , pois as ranhuras feitas no aço foram parcialmente preenchidas com produto de corrosão, limitando o fluxo da salmora e do CO_2 pelo acúmulo de carbonato. Com base nessas evidências experimentais, Carey *et. al* (2009) sugeriram que os locais onde o fluxo de salmora e CO_2 é significativo ao longo da interface, o revestimento de cimento induziria a corrosão do aço do tubo de revestimento.

8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

8.1. Materiais e Métodos

Os corpos de prova desenvolvidos para o estudo da degradação da pasta de cimento nas interfaces com a rocha e o tubo de aço foram confeccionados a partir de testemunhos de sondagem geológica de rocha reservatório, tubo de aço baixo teor de carbono e pasta de cimento Portland classe G. Um núcleo central foi extraído do testemunho de rocha para a inserção do tubo metálico seguido de cimentação do espaço anular como ilustra a Figura 8.1.

As características dos materiais empregados, aspectos dimensionais, bem como detalhes da montagem dos corpos de prova desenvolvidos para este estudo são descritos nos itens a seguir.



Figura 8-1 - Modelo do corpo de prova desenvolvido para os ensaios de degradação do cimento por CO₂ nas interfaces com a rocha e o tubo de aço.

8.1.1. Cimento Portland e Preparação da Pasta de Cimento

O cimento Portland que foi utilizado para avaliar o desenvolvimento da degradação por CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂ neste trabalho é o Classe G fornecido pela Holcim do Brasil S.A. Este cimento é especial para cimentação de poços petrolíferos, com alta resistência a sulfatos (C₃A < 3,0%). A composição química é representada na Tabela 8.1 e segue os padrões das normas NBR 9831:2006 e a API 10A: 2002.

Tabela 8.1 - Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim.

Análise Química		
Composto	%	NBR 9831
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	
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

A preparação da pasta de cimento em laboratório foi baseada nas especificações API 10A e API 10B da API-American *Petroleum Institute*, publicada pelo *Committee on Standardization of Well Cements (Committee 10)*.

Utilizou-se uma relação água/cimento de 0,44 conforme especificado pela

norma API 10A. O conteúdo de água deionizada foi colocado no copo do misturador (CTE modelo 7000) mostrado na Figura 8.2. A norma estabelece que a adição do cimento no copo do misturador deve ser realizada em até 15 s a uma rotação de 4.000 rpm e após mais 35 s para completar a mistura a 12.000 rpm. Para cada ensaio de degradação foi feita uma nova pasta de cimento.



Figura 8-2 - Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento.

8.1.2. Tubo de Aço

O tubo de aço utilizado para a confecção dos corpos-de-prova tem as dimensões de 13,7 mm de diâmetro externo, com 9,22 mm de diâmetro interno e espessura de parede de 2,24 mm. O tubo é de aço baixo teor de carbono sem costura, denominado de STD (Schedule nº 40), fabricado pela Vallourec & Mannesmann, de uso especial para condução de produtos petrolíferos.

A análise química fornecida pela Vallourec & Mannesmann do tubo de aço que foi utilizado é apresentada na Tabela 8.2 e segue os padrões químicos da norma API 5L (B):2004 e ASTM A 106.

Tabela 8.2 - Composição química do aço API 5L grau B (SCH40).

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr
0,11	0,45	0,015	0,006	0,2	0,01	0,03

Para identificação da microestrutura do aço foi realizada análise metalográfica. A preparação da amostra foi seguida por corte, lixamento, polimento e ataque por Nital 3% (3% em volume de ácido nítrico e álcool). A microestrutura (Figura 8.3) mostra a inexistência de tratamento superficial no tubo de aço e de descarbonatação significativa. A microestrutura da seção transversal do tubo, mostrada em maior magnificação na Figura 8.4, é constituída de ferrita e perlita em quantidades relativas compatível com um aço de baixo teor de carbono (0,11% conforme análise química), com um tamanho de grão padrão número 8 segundo ASTM (~20 grãos/cm²).

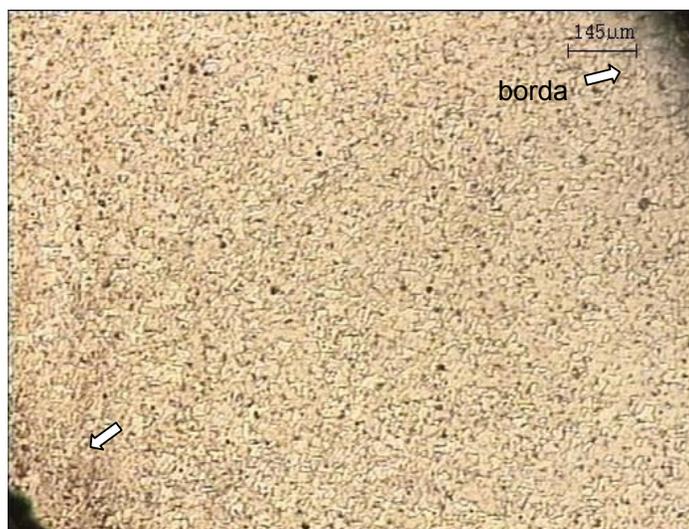


Figura 8-3 - Microestrutura mostrando as bordas externas, indicadas por uma seta, do tubo de aço API 5L grau B, indicando a inexistência de tratamento superficial e de descarbonatação significativa. 50x.



Figura 8-4 - Microestrutura do tubo de aço API 5L grau B evidenciando os grãos de ferrita (claros) e perlita (escuros). 500x.

8.1.1. Testemunho de Rocha

Os testemunhos de rochas que foram utilizados para confecção dos corpos de prova, de diâmetro aproximado de 47 mm, são de arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), no estado de Santa Catarina, na cidade de Criciúma, na região de Verdinho (Figura 8.5). Esta formação tem um grande potencial para armazenamento geológico de CO₂ no Brasil, devido as suas características permo-porosas.



Figura 8-5 - Testemunhos de rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná).

A análise mineralógica da amostra, de rocha sedimentar foi efetuada por meio do método Gazzi-Dickinson (Gazzi, 1966b; Dickinson, 1970; Zuffa, 1980) de contagem convencional em microscópio ótico de luz natural e polarizada, onde foram determinados 300 pontos na lâmina, visando identificar os constituintes mineralógicos e a porosidade.

A lâmina foi varrida por controle manual e a cada passo foi registrado o constituinte que se encontrou no cruzamento dos fios do retículo da ocular do microscópio. Ao final da contagem foi obtida a proporção estatística de cada constituinte na composição da rocha amostrada. Por fim, os dados petrológicos levantados foram registrados diretamente em planilha Excel, onde todas as quantificações foram expressas em percentagem, como valor total do volume de rocha.

Após a identificação mineralógica da amostra, foi aplicada sobre a superfície da lâmina a solução de Alizarina Red S com a finalidade de identificar o tipo de cimento carbonático presente. A cor resultante da reação do solvente com o mineral carbonático indica a natureza química do cimento (Dickson, 1965). No caso, observou-se que o cimento carbonático trata-se de uma calcita com pouco ferro, visto que a cor resultante é vermelho fraco, de acordo com a coloração proposta por Friedman (1971).

A amostra constitui um arenito conglomerático com granulometria grossa a muito grossa (0,72 a 1,04 mm), moderadamente selecionado, com grãos predominantemente angulares e subangulares e subordinadamente subarredondados. O arenito foi classificado como arcósio (*sensu* Folk, 1968). Os grãos de quartzo são essencialmente monocristalinos e policristalinos, constituindo em média 60% do volume total da rocha (Figura 8.6). Os feldspatos detríticos são predominantemente microclínios (média de 11%) e ortoclásios (média de 4%), subordinadamente plagioclásios (média 3%) e pertitas (média de 0,5%) (Figura 8.6). Os fragmentos de rochas incluem sedimentares (arenitos), metamórficas (quartzito) e plutônicas (granito-gnáissica), perfazendo em média 3% do volume total da rocha. Os constituintes detríticos acessórios incluem minerais pesados (zircão) e intraclastos lamosos comumente mostrando dissolução parcial e compactação a pseudomatriz.

A diagênese no arenito é em geral incipiente e marcada pela presença discreta de cimento carbonático (calcita, média de 5%), substituindo grãos detríticos

indiferenciados (Figura 8.7a) e, eventualmente, recobrimdo outros (Figura 8.7b). A distribuição do cimento é heterogênea, limitada a porções específicas da amostra, não chegando a obstruir os poros da rocha. Os feldspatos mostram intenso fraturamento e parcial dissolução, alguns substituídos por argilominerais e albita/sericita. Evidências petrográficas de processos de compactação são a deformação de intraclastos lamosos para pseudomatriz e contatos côncavo-convexos (raros suturados). A compactação pode ser avaliada pelo índice de proximidade de Kahn (1956), que revela um empacotamento normal da rocha.

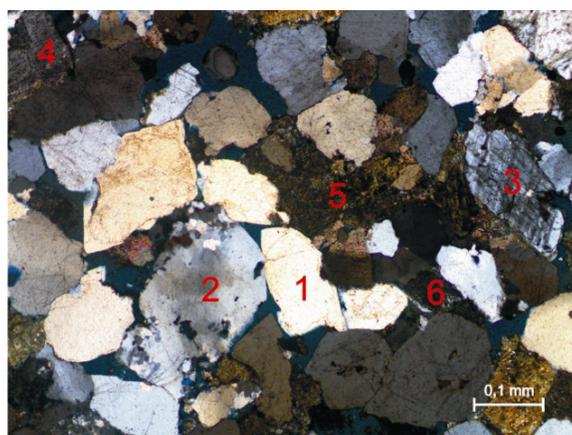


Figura 8-6 - Micrografia petrográfica por luz polarizada apresentando a mineralogia característica da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). 1 - Quartzos monocristalino, 2 - Quartzos policristalino, 3 - Microclínio (feldspato potássico), 4 - Ortoclásio (feldspato potássico), 5 - Intraclasto lamoso, 6- fragmento metamórfico (filito). Aumento de 2,5x.

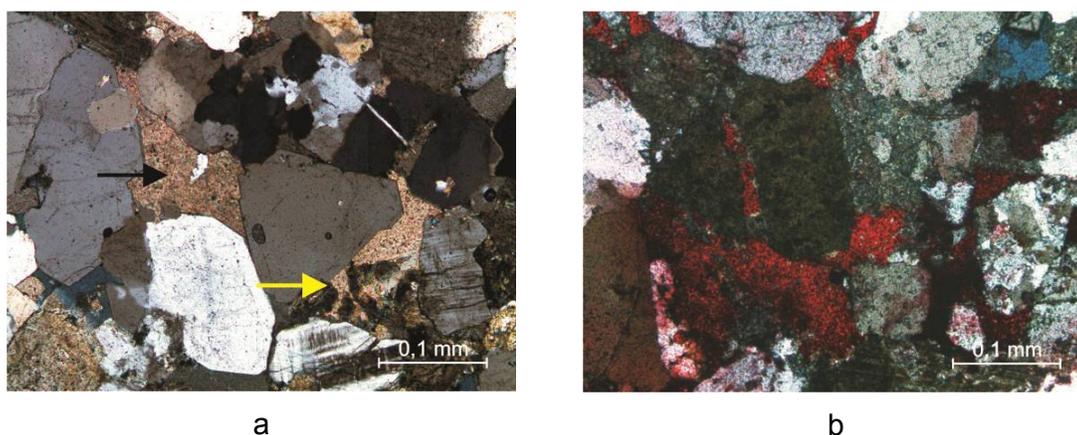


Figura 8-7 - Micrografias de lâminas petrográficas em luz polarizada. (a) Calcita substituindo (seta preta) e recobrimdo (seta amarela) grãos do arcabouço do arenito. (b) Tingimento da calcita por solução de Alizarina Red S onde se observa a cor vermelha, típica de calcita sem ferro (Dickson, 1965). Aumento de 5x.

O arenito apresenta média a alta porosidade (Figura 8.8) e praticamente nenhuma fase cimentante significativa, ou seja, que comprometa a qualidade da rocha como reservatório.

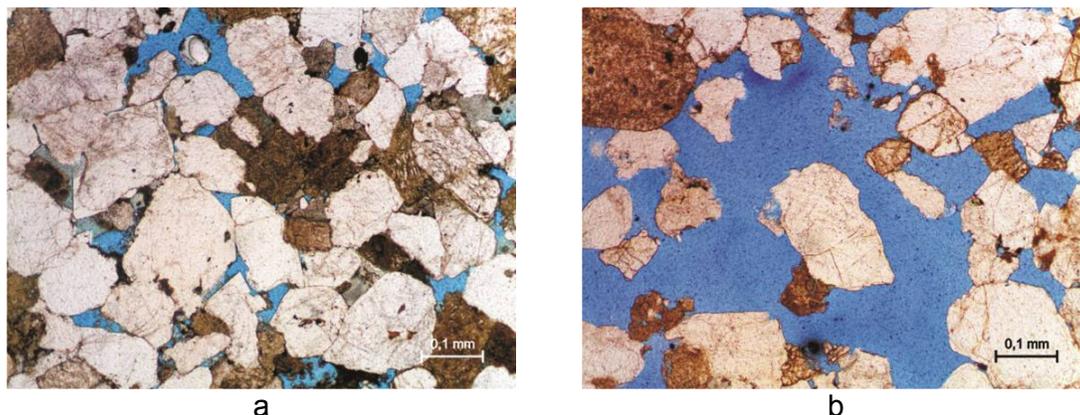


Figura 8-8 - Micrografias em luz refletida mostrando a porosidade primária intergranular da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). Aumento de 2,5x.

8.1.2. Confeção dos Corpos-de-Prova para Ensaios de Degradação do Cimento por CO₂ nas interfaces com rocha e aço

O tubo de aço baixo carbono API 5L grau B foi cortado transversalmente com um comprimento de aproximadamente 15 mm, foi lixado com lixa de granulação fina (1200), lavado com acetona e seco para a posterior montagem dos corpos de prova para os ensaios de degradação.

O testemunho de rocha arenito da Formação Rio Bonito de aproximadamente 47 mm de diâmetro foi cortada em comprimento de aproximadamente 15 mm. Posteriormente, para evitar a fratura da rocha esta foi alojada internamente num tudo de aço para a extração de um núcleo de aproximadamente 31 mm de diâmetro (Figura 8.9) para a colocação do tubo metálico no centro e a realização da cimentação do espaço anular. Logo, a espessura da parede da rocha arenito é de 8 mm.

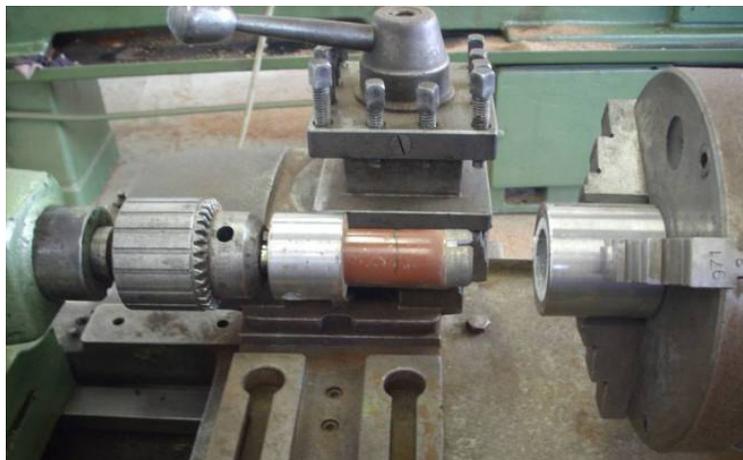


Figura 8-9 - Extração do núcleo da rocha com torno mecânico utilizando uma serra copo diamantada.

Foram confeccionados moldes poliméricos (dimensões internas: 50 mm de diâmetro e 30 mm de altura) para a montagem e cura dos corpos de prova. Cada molde é composto de um corpo e duas tampas de PVC. Internamente foram colocados dois discos de Technyl para a centralização do tubo de aço (Figura 8.10).

As amostras de rocha foram imersas em água deionizada para promover saturação completa dos poros. Involto à rocha foram colocados um filme (Parafilme M – Pechiney) e uma espuma de poliéster saturada em água com a finalidade de manter a rocha úmida durante a cura do cimento (Figura 8.10), evitando assim que a mesma absorva a água para hidratação do mesmo. As amostras de rocha foram inseridas no molde plástico, logo após o tubo de aço foi centralizado no orifício central do disco Technyl (Figura 8.11). Com a centralização da amostra de rocha e do tubo de aço no molde foi possível a realização do processo de cimentação para preenchimento do espaço anular (Figura 8.12) e posterior fechamento do molde para a realização da cura da pasta de cimento. A pasta foi vertida em molde cilíndrico com dimensões internas de 48 mm de diâmetro e 50 mm de altura com a presença do tubo de aço no centro. A pasta de cimento foi adicionada em 2 etapas, sendo adensada manualmente com um bastão metálico de 3 mm de diâmetro (12 golpes), a fim de evitar a incorporação de ar. Método adaptado conforme NBR 05738 -2003 para o adensamento da pasta de cimento.

Após a cimentação, os corpos de prova foram curados por 8 horas em banho térmico a temperatura de 60°C e a pressão atmosférica.

Após a cura, os corpos de prova foram removidos dos moldes (Figura 8.13). As extremidades dos corpos-de-prova foram cortadas com uma serra diamantada de precisão para aplainamento e regularização das superfícies (Figura 8.14), além de eliminar a região exudada da pasta de cimento. A Figura 8.15 apresenta a imagem do corpo de prova após o corte da superfície. Ainda, após a regularização da superfície, os corpos de prova foram seccionados transversalmente ao meio de forma a produzir dois corpos de prova de aproximadamente 15 mm de altura para os ensaios de degradação em dois meios (CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂).



Figura 8-10 - Inserção da amostra de rocha no tubo plástico do molde.



Figura 8-11 - Inserção do tubo encaixado no disco de Technyl.



Figura 8-12 - Cimentação do espaço anular.



Figura 8-13 - Desmoldagem do corpo de prova após a cura térmica.



Figura 8-14 - Corte da face superior e inferior dos corpos-de-prova em serra de precisão para regularização da superfície.

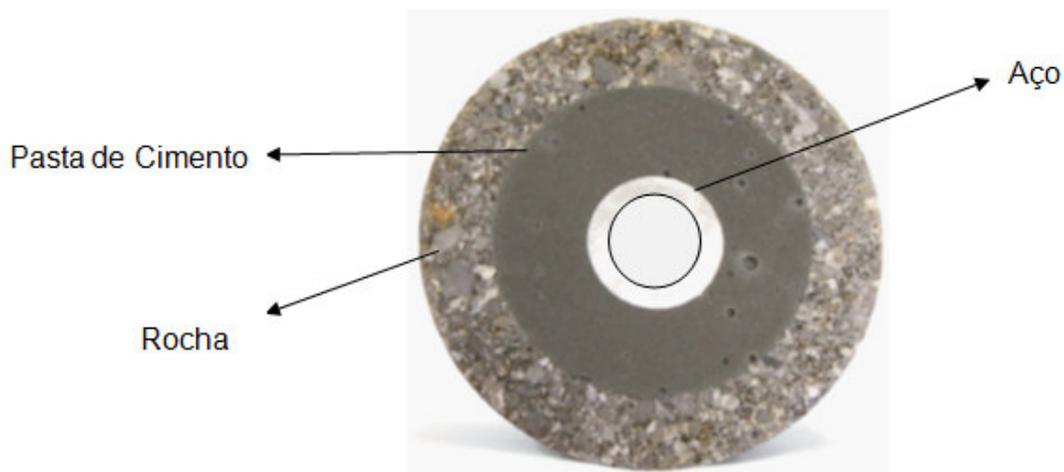
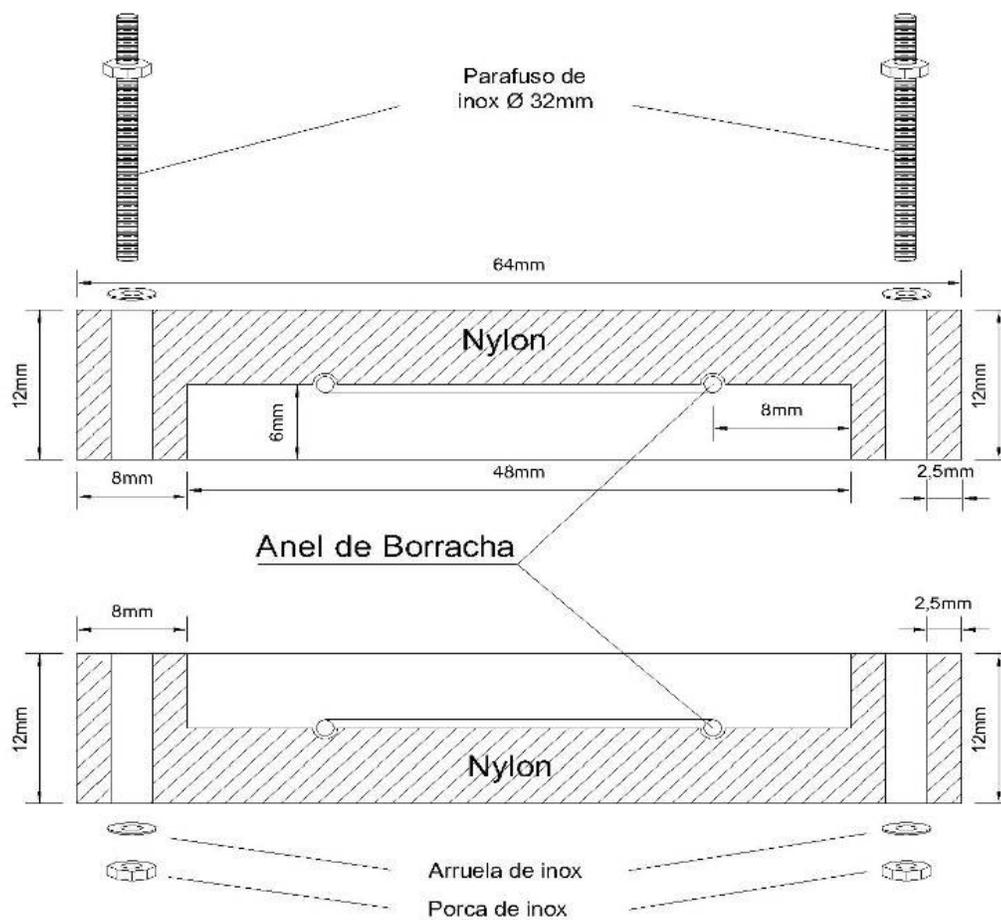


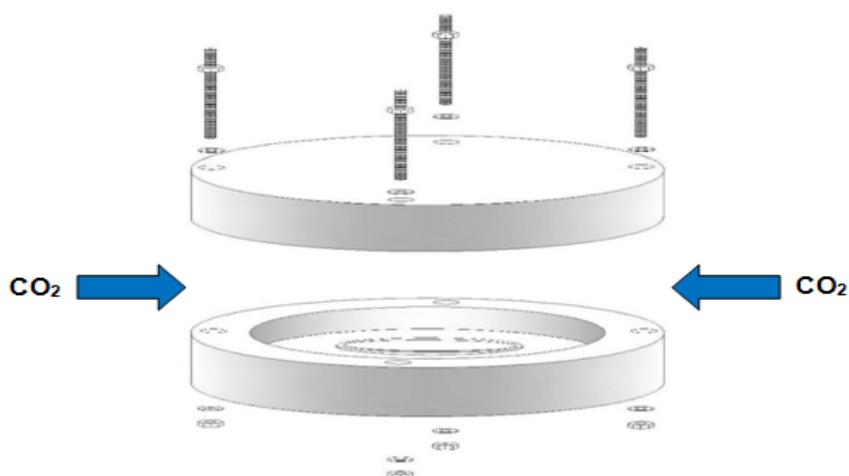
Figura 8-15 - Vista frontal do corpo de prova rocha Arenito / Pasta de Cimento / Aço pronto.

Foi também confeccionado um molde (Figura 8.16), por usinagem, com a finalidade de proteger a face superior e inferior do corpo de prova para propiciar que a difusão do CO_2 supercrítico ocorra preferencialmente radialmente, visando ter um perfil mais uniforme da camada degradada quimicamente. O material utilizado para a confecção deste molde foi Nylon, por ter propriedades inertes ao dióxido de carbono, resistir a temperatura e a pressão de trabalho e não se dissolver no meio em que foi submetido. Para a fixação das duas extremidades do molde foram utilizadas barras com rosca, de diâmetro de 32 mm, porcas e arruelas de aço inoxidável para evitar a corrosão. Para ser levado ao reator para a realização dos ensaios de degradação por CO_2 , o corpo de prova foi encaixado dentro do molde de Nylon, sendo vedado com anel de elastômero resistente a 180°C , como mostra a Figura 8.17, e em seguida, os parafusos foram apertados manualmente.

Com a finalidade de investigar os efeitos da presença da rocha na difusão do CO_2 , foram confeccionados dois corpos de prova sem a presença da rocha, ou seja, apenas com a presença da pasta de cimento e do tubo de aço. A preparação da pasta de cimento e a cura da mesma foram realizados conforme os itens 8.1.1 e 8.1.2. As características dimensionais também foram as mesmas dos corpos de prova confeccionados com a presença da rocha. Por restrição de disponibilidade de testemunhos de rocha Arenito foram confeccionados no total 08 corpos de prova.



a - Corte transversal do molde.



b- Vista geral do molde

Figura 8-16 - Molde de Nylon projetado para proteger as faces superior e inferior do corpo de prova para propiciar que a difusão do CO_2 supercrítico ocorra preferencialmente radialmente.



Figura 8-17 - Imagens ilustrando a montagem final do corpo de prova para os ensaios de degradação.

8.1.3. Ensaios de Degradação na Presença de CO₂ Supercrítico.

A Figura 8.18 mostra o fluxograma com as informações sobre as condições em que foram realizados os ensaios de degradação.

Os ensaios de degradação foram realizados sob condições estáticas, que são as mais representativas do armazenamento geológico depois de cessado o período de injeção do CO₂. Os ensaios foram realizados em dois meios CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, como ilustra a Figura 8.19. O reator utilizado é de aço inoxidável com capacidade de 1L de volume interno (Figura 8.20).

O sistema de aquecimento é composto por um forno resistivo e um controlador de temperatura. Quanto à instrumentação, os reatores possuem termopares para o controle de temperatura, manômetro para controle da pressão interna, registro tipo agulha para a entrada de CO₂ e outro registro do tipo agulha para o alívio de pressão e descarga.

A temperatura e a pressão de trabalho escolhidos, 70 °C e 15 MPa, correspondem a um poço de aproximadamente 1500 m de profundidade, considerando um gradiente geotérmico de 30°C/km partindo de uma temperatura superficial de 25°C (Bachu, 2003). Nesta profundidade o CO₂ encontra-se no estado supercrítico, sendo assim apropriado para armazená-lo geologicamente.

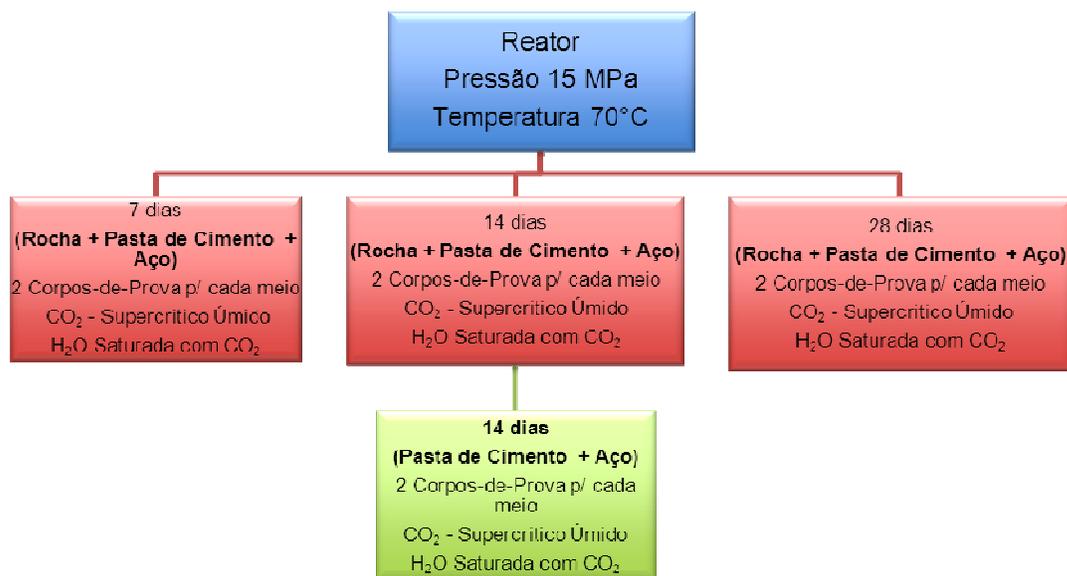


Figura 8-18 - Fluxograma ilustrando os ensaios de degradação em presença de CO₂ realizados neste trabalho.

Três tempos de duração do ensaio foram escolhidos (7, 14 e 28 dias) para acompanhar a evolução da degradação. No caso da amostra constituída somente de pasta de cimento e aço (sem a presença de rocha reservatório) utilizou-se um tempo intermediário de exposição ao CO₂ (14 dias). No final de cada tempo de ensaio a pressão foi liberada lentamente em um período de 12 h para prevenir danos para os corpos de prova.

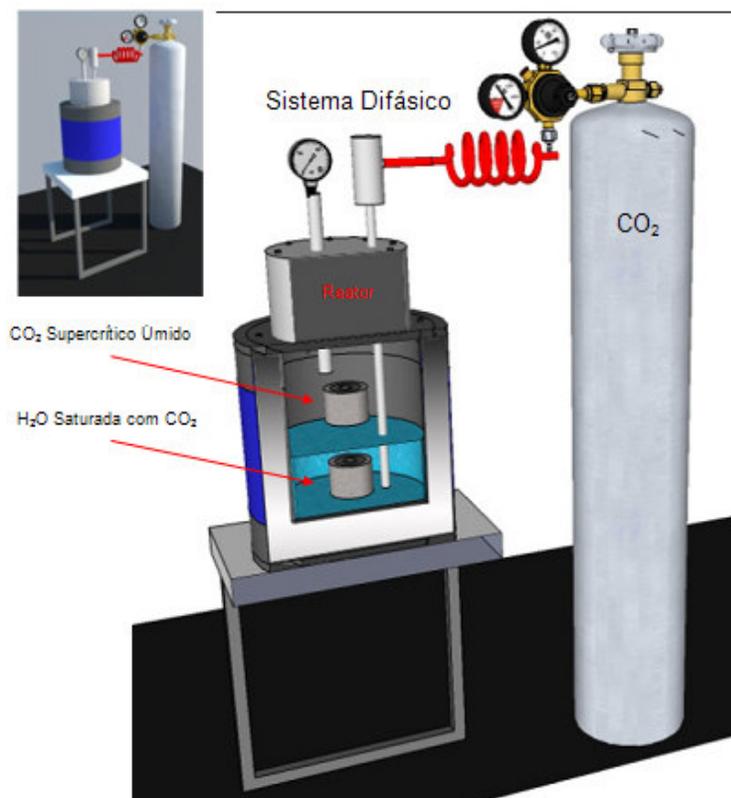


Figura 8-19 - Esquema representativo do arranjo experimental para a realização dos ensaios de degradação por CO_2 .



Figura 8-20 - Fotografia dos reatores com o forno e controlador de temperatura.

8.4- Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaios de Degradação

Após cada período de ensaio, os corpos de prova foram removidos do reator para análise das alterações macroestruturais e microestruturais e avaliação da degradação.

A análise da alteração microestrutural foi realizada via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX).

As microscopias óptica e eletrônica de varredura foram realizadas nas superfícies das seções transversais centrais dos corpos de prova, focando nas alterações que ocorreram próximas as interfaces da pasta de cimento com o aço e com a rocha. Para a observação no MEV se realizou metalização com liga de Au-Pd. O microscópio eletrônico utilizado foi o do Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS, marca *Philips*, modelo *XL 30*. Para tal, as amostras foram cortadas com serra de precisão de disco diamantado, e posteriormente foi realizado lixamento e polimento nas mesmas. O lixamento foi executado com água corrente e lixas de carbetto de silício de granulometrias decrescentes, na seguinte sequência 320, 400 e 600 e 1200. Após, foi realizado o polimento manual com o uso de pasta de diamante com granulometria de 0,25 μm e água deionizada em uma politriz rotativa.

As análises por DRX da pasta de cimento após a exposição ao CO_2 foram realizadas em amostras na forma de pó, removidas próximas às interfaces da pasta de cimento com rocha e da pasta de cimento com o aço, de um corpo de prova exposto ao maior tempo ao CO_2 (28 dias) e referente ao meio que promoveu descolamento natural das interfaces (água saturada com CO_2). Para fins comparativos, realizou-se também análise de DRX em amostra de cimento não reagido. O equipamento utilizado foi um difratômetro de marca *BRUKER-AXS-SIEMENS*, Modelo *D5000*, ano 1992, com goniômetro θ - θ , com radiação $\text{K}\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 s para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a 72° 2θ , respectivamente. O software utilizado para identificação das amostras foi o *EVA DiffracPlus® Siemens-Bruker-Axs*, Versão 11. As

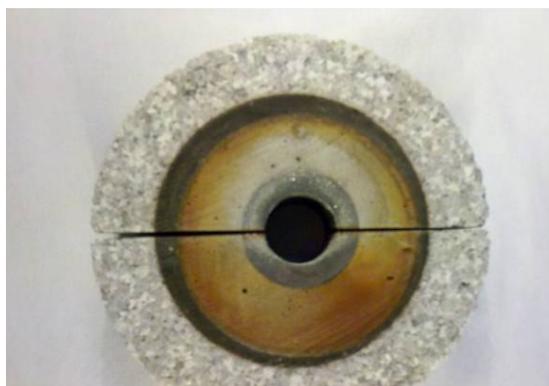
análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geologia da UFRGS.

Para realizar as medidas das áreas e a profundidade da zona degradada dos corpos-de-prova, foi utilizado o software Cad. Para isso, se inseriu a imagem da seção transversal dos corpos de prova ajustando a sua escala.

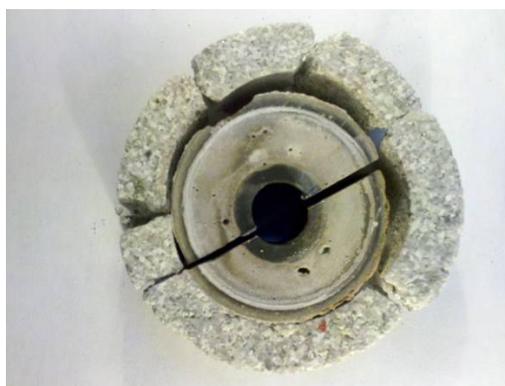
9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

9.1. Características Macroestruturais

A Figura 9.1 apresenta imagens do aspecto macroscópico dos corpos de prova após 28 dias de exposição ao CO₂ para ambos os meios, CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂. A característica marcante observada em escala macroscópica é a alteração da coloração dos corpos de prova, especialmente nas faces superior e inferior da pasta de cimento e particularmente para caso do CO₂ supercrítico úmido em que a cor ficou alaranjada. No caso de exposição em água saturada com CO₂ em 28 dias, ocorreu o descolamento da interface do cimento com a rocha após a retirada do corpo de prova do reator e a fratura da rocha na etapa de efetuação do corte, indicando a maior agressividade desse meio para as interfaces.



a- CO₂ supercrítico úmido



b- Água saturada com CO₂

Figura 9-1 - Aspecto macroscópico dos corpos de prova com interfaces pasta de cimento/rocha e pasta de cimento/aço após 28 dias de exposição ao CO₂.

A Figura 9.2 apresenta imagem do aspecto macroscópico do corpo de prova sem a presença de rocha (somente envolvendo interface da pasta de cimento / aço) após 14 dias de exposição em água saturada com CO₂. Neste caso também se observou a alteração da coloração, de cinza para alaranjada, nas faces superior e inferior do corpo de prova da pasta de cimento / aço. Para ambos os meios ocorreu o descolamento da zona degradada do cimento na etapa de efetuação do corte.

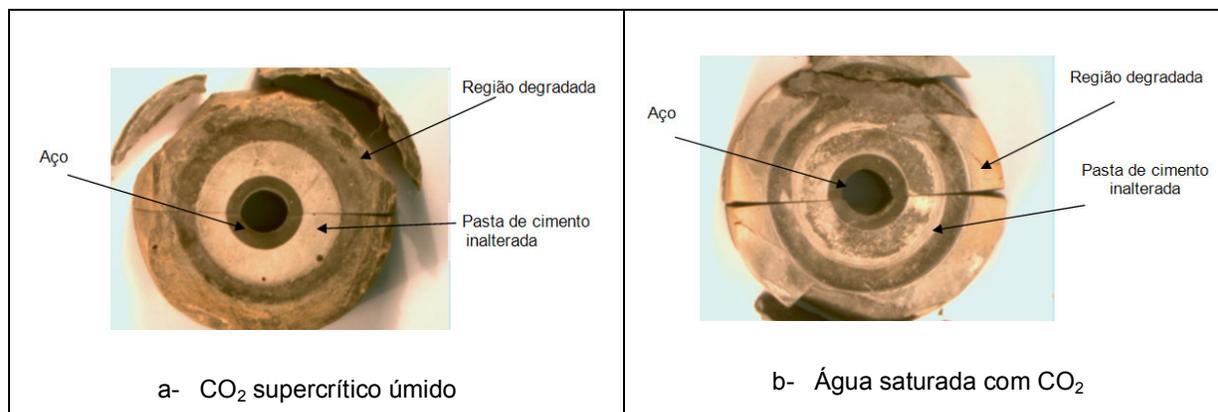


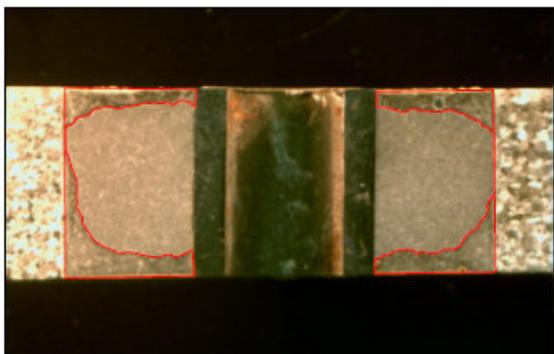
Figura 9-2 - Aspecto macroscópico do corpo de prova com interface pasta de cimento/aço (sem a presença de rocha) após 14 dias de exposição ao CO_2 .

9.2. - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento pelo CO_2

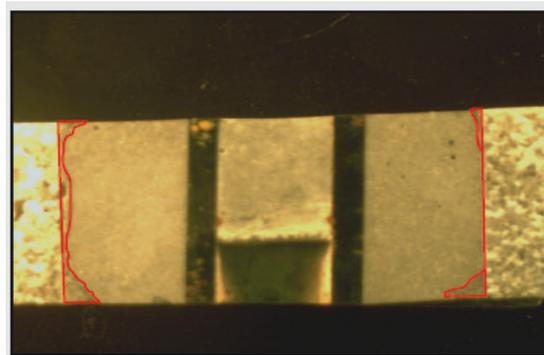
A Figura 9.3 mostra a seção transversal dos corpos de prova com interface pasta de cimento/rocha e pasta de cimento/aço expostos ao CO_2 , para todos os tempos e meios estudados, ilustrando a extensão da região alterada quimicamente, a qual foi demarcada por uma linha em vermelho.

Provavelmente, devido à alta difusividade que o CO_2 apresenta no estado supercrítico a vedação das superfícies superior e inferior com Nylon não foi eficiente, de forma que a frente de interação da pasta de cimento com o CO_2 não apresentou perfil uniforme, indicando que o CO_2 tende a percorrer caminhos preferenciais, como através de porosidades. Além disso, salienta-se que podem ocorrer retração e dilatação dos materiais, já que os mesmos são submetidos a 70°C e a uma pressão de 15 MPa no reator, o que dificultou o alcance de uma vedação eficaz.

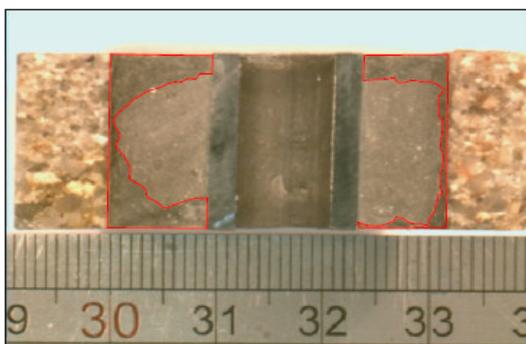
A Figura 9.4 mostra a seção transversal dos corpos de prova com interface da pasta de cimento/aço (sem rocha) após exposição ao CO_2 , para os dois meios no tempo de 14 dias, ilustrando a extensão da região alterada quimicamente (demarcada por uma linha em vermelho) da pasta de cimento.

CO₂ supercrítico úmido

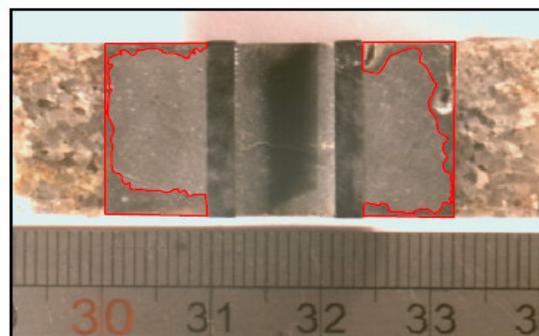
a- 7 dias

Água saturada com CO₂

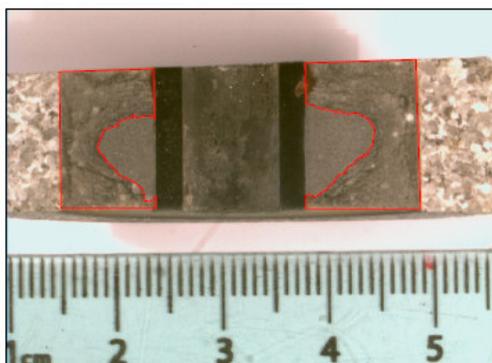
b- 7 dias



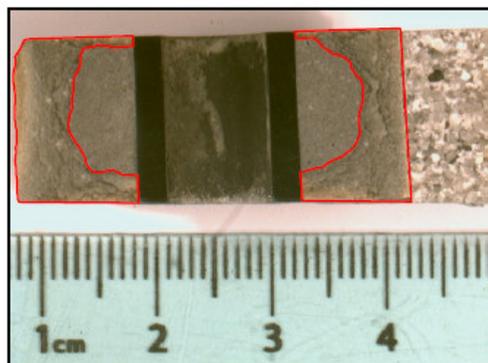
c- 14 dias



d- 14 dias



e- 28 dias



f- 28 dias

Figura 9-3 - Extensão da região região alterada quimicamente da pasta de cimento por CO₂, em função do tempo e meios estudados.



Figura 9-4 - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento, sem a presença da rocha, por CO₂, em função dos meios. Tempo de exposição ao CO₂: 14 dias.

9.2.1. Área alterada quimicamente da pasta de cimento em termos percentuais

O gráfico apresentado na Figura 9.5 apresenta a área alterada quimicamente em termos percentuais do total da área da seção transversal da pasta de cimento tipo G na presença do CO₂ supercrítico em três tempos diferentes e a Figura 9.6 para o caso de água saturada com CO₂.

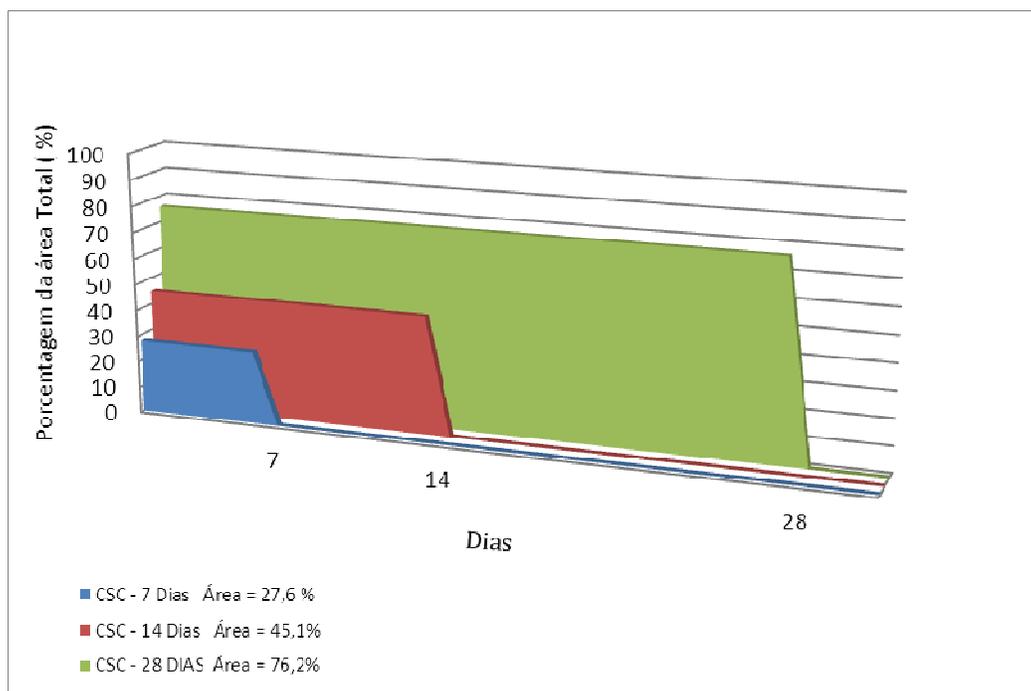


Figura 9-5 - Área degradada em termos percentuais da pasta de cimento do tipo G na presença de CO₂ supercrítico úmido em 3 tempos diferentes.

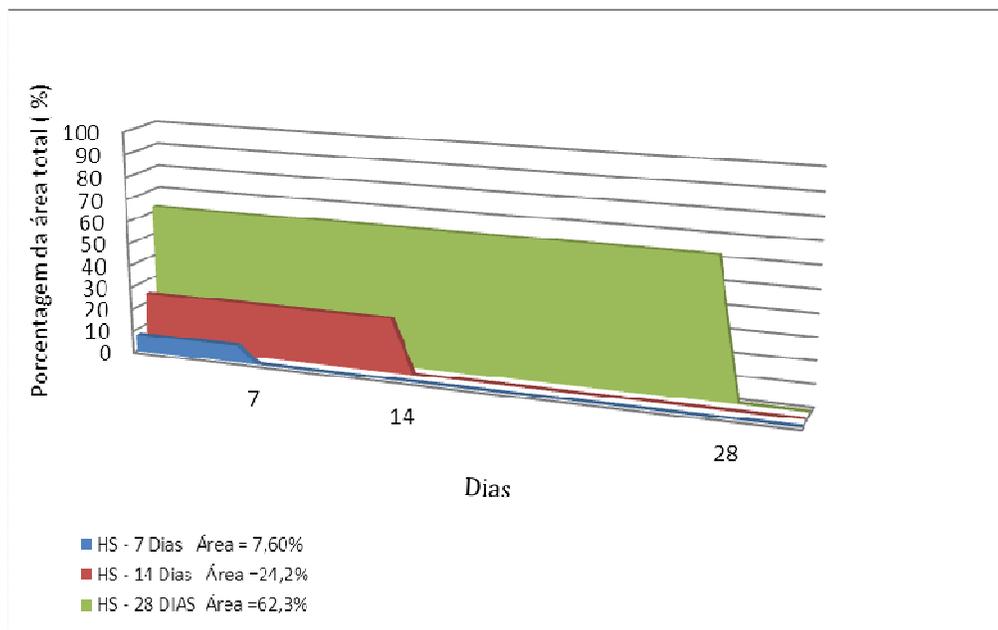


Figura 9-6 - Área degradada da pasta de cimento do tipo G em termos percentuais na presença de água saturada com CO_2 , em 3 tempos diferentes.

Na presença de CO_2 supercrítico úmido o percentual de área alterada quimicamente aumentou com o tempo de exposição ao CO_2 , a qual foi de 27,6% aos 7 dias, 45,1% aos 14 dias e 76,2% aos 28 dias de ensaio. O mesmo foi observado para o meio de água saturada com CO_2 , em que o percentual de área alterada quimicamente também aumentou com o tempo de exposição ao CO_2 , sendo 7,6% aos 7 dias, 24,2% aos 14 dias e 62,3% aos 28 dias de ensaio. Contudo, o percentual da área alterada quimicamente da pasta de cimento foi inferior para o meio de água saturada com CO_2 para todos os tempos estudados em relação ao meio de CO_2 supercrítico úmido. Porém, há de se salientar que no meio da água saturada com CO_2 é que se observou o descolamento das interfaces.

A Figura 9.7 compara a região alterada quimicamente da pasta de cimento, em termos percentuais da área total exposta ao CO_2 , sem a presença da rocha e com a rocha, para o tempo de exposição de 14 dias. Novamente, se observa uma maior área alterada quimicamente para o caso de exposição ao meio de CO_2 supercrítico úmido, sendo as áreas (sem considerar a presença de rocha) de 22,5% para meio de CO_2 supercrítico úmido e 8,6% para água saturada com CO_2 . Considerando o mesmo tempo de exposição ao CO_2 e mesmo meio, comparando os resultados das amostras com e sem a presença de rocha observou-se que com a presença da rocha a área

alterada quimicamente foi maior que na amostra sem a presença de rocha, provavelmente devido a rocha ser mais permeável para o CO_2 que o cimento, ou seja, não houve precipitação de CaCO_3 suficiente para o tamponamento dos poros da rocha nesse período de exposição ao CO_2 (14 dias).

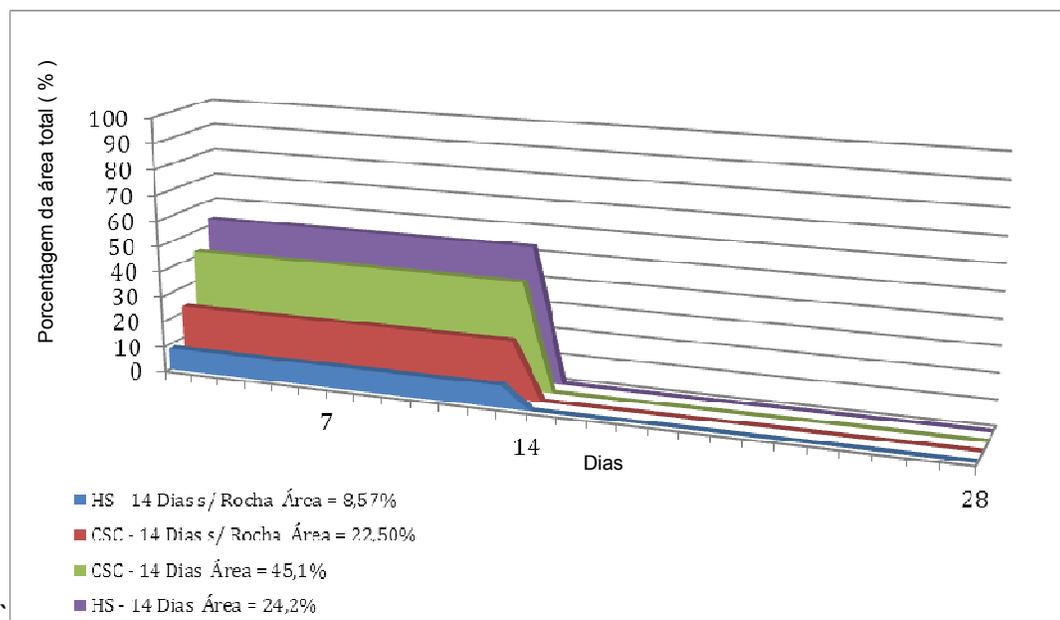


Figura 9-7 - Área alterada quimicamente da pasta de cimento do tipo G, sem a presença da rocha, em termos percentuais na presença de CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2 .

9.2.2. Profundidade da região alterada quimicamente da pasta de cimento

As Figuras 9.8 e 9.9 mostram o avanço da frente de degradação ao longo do tempo, em termos de profundidade, para os corpos de prova submetidos a CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2 , respectivamente.

Na presença do CO_2 supercrítico úmido a profundidade da região alterada quimicamente foi superior se comparada com o meio de água saturada com CO_2 . No caso do ensaio de degradação de 28 dias, a alterada quimicamente se deu quase por completo. Para profundidade referente aos 7 e 14 dias os valores aproximados de profundidade ficaram entre 0,9 e 1,2 mm, respectivamente. Entretanto, para período maior de exposição ao CO_2 (28 dias) a profundidade de degradação por CO_2 foi muito maior, chegando cerca de 3,5 mm.

O avanço da região alterada quimicamente em termos de profundidade na pasta de cimento de 7 para 14 dias referente aos corpos de prova submetidos em água saturada com CO₂ foi pequeno (< 0,5 mm), entretanto, aos 28 dias a percolação do CO₂ foi de 4,0 mm.

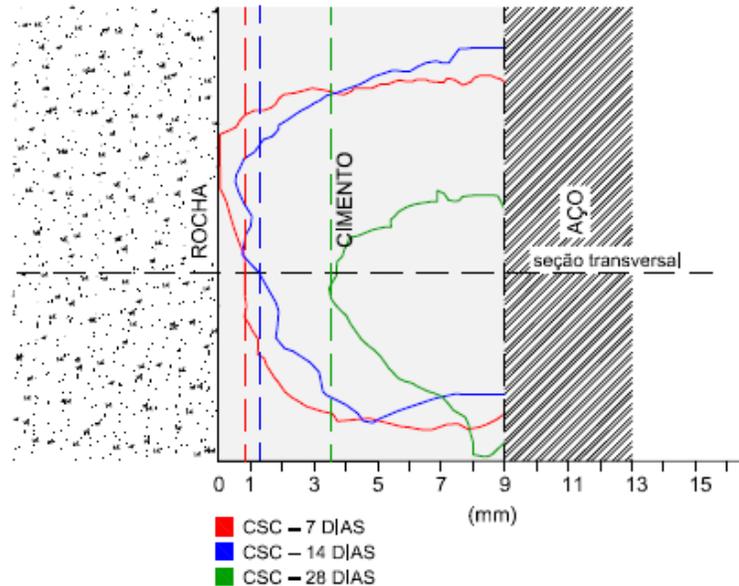


Figura 9-8 - Avanço da frente de degradação ao longo do tempo em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a CO₂ supercrítico úmido.

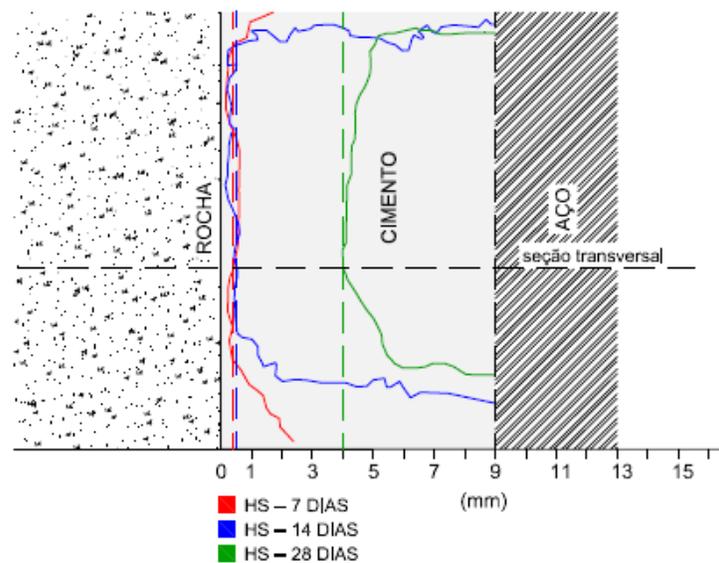


Figura 9-9 - Avanço da frente de degradação ao longo do tempo em termos de profundidade para os corpos de prova expostos a água saturada com CO₂.

As Figuras 9.10 e 9.11 mostram o avanço da frente de degradação ao longo do tempo em termos de profundidade para os corpos de prova com e sem a presença de rocha, submetidos a CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2 durante 14 dias, respectivamente. Pode-se observar que a diferença para o caso de exposição ao CO_2 supercrítico úmido entre o corpo de prova com rocha e sem rocha foi de aproximadamente 1,5 mm e para o meio de água saturada com CO_2 foi menor (cerca de 1 mm). Tais diferenças estão associadas com propriedades permeo-porosas distintas entre esses dois materiais, sendo que a rocha é mais permeável e mais porosa permitindo assim uma maior percolação do CO_2 que o cimento. Contudo, no meio de água saturada com CO_2 a diferença na profundidade média é menor que no meio de CO_2 supercrítico úmido.

Com os dados de profundidade da área degradada no cimento em função do tempo, foi calculada a difusividade do CO_2 no cimento para ambos os meios, em água saturada com CO_2 e CO_2 supercrítico úmido, para os tempos de 7, 14 e 28 dias, utilizando a solução aproximada da 2ª Lei de Fick (equação 9), os quais são apresentados na Tabela 9.1.

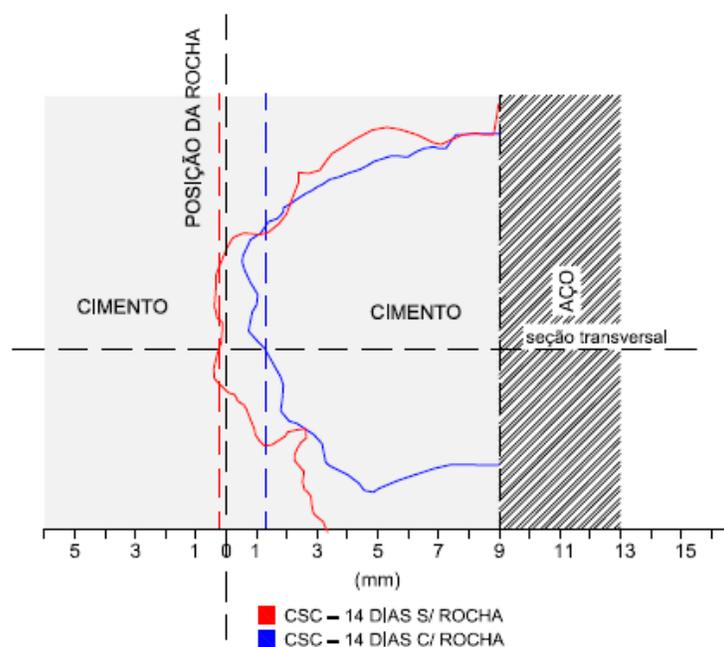


Figura 9-10 - Avanço da frente de degradação em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a CO_2 supercrítico úmido durante 14 dias, com e sem a presença de rocha.

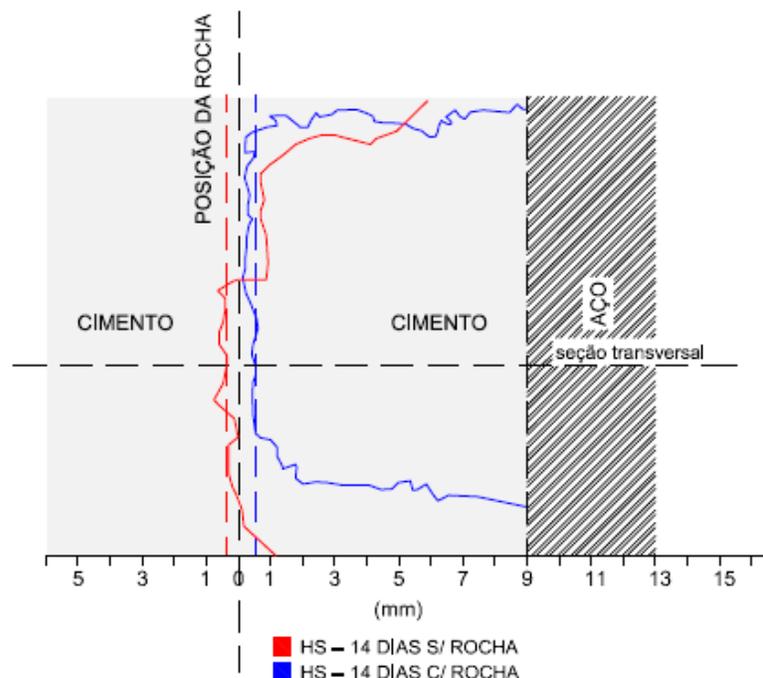


Figura 9-11 - Avanço da frente de degradação em termos de profundidade para os corpos de prova submetidos a água saturada com CO₂ durante 14 dias, com e sem a presença de rocha.

Tabela 9.1 - Difusividade do CO₂ no cimento em função do tempo.

MEIO	TEMPO Dias	PROFUNDIDADE DA ZONA DEGRADADA (mm)	D m ² /s
CSC	7	0,8	$1,06 \times 10^{-12}$
	14	1,2	$1,19 \times 10^{-12}$
	28	3,5	$5,06 \times 10^{-12}$
HS	7	0,3	$1,49 \times 10^{-13}$
	14	0,6	$2,98 \times 10^{-13}$
	28	4	$6,61 \times 10^{-12}$

Os valores de difusividade encontrados (10^{-13} a 10^{-12} m²/s) estão de acordo com a literatura (Tabela 6.1) para difusão do CO₂ envolvendo apenas o cimento. Porém, Duguid (2009) encontrou valores para difusividade do CO₂ bem mais baixos (10^{-16} a 10^{-17} m²/s) envolvendo experimentos com a presença de rocha. Essa baixa difusividade está provavelmente associada ao tempo longo de ensaio utilizado por este autor, que teve duração de até um 1 ano, promovendo assim a precipitação de

carbonatos em grande quantidade nos poros da rocha os quais dificultam a percolação do dióxido de carbono até a pasta de cimento. No caso deste trabalho o tempo máximo de exposição dos corpos de prova ao ambiente com CO₂ foi de 28 dias, tempo provavelmente insuficiente para promover o tamponamento dos poros da rocha, o que se traduz em coeficientes de difusividade do CO₂ maiores que os encontrados por Duguid (2009). Na Figura 9.12 são mostrados gráficos da profundidade da zona aturada quimicamente em função da raiz quadrada do tempo para ambos os meios, CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂. Um comportamento mais linear observou-se para o meio de CO₂ supercrítico úmido. Porém, como o processo de carbonatação acelerada na pasta de cimento propicia grande quantidade de precipitação de carbonato de cálcio isso faz com que a taxa de difusão altere com o tempo, dificultando uma projeção linear e contínua da carbonatação.

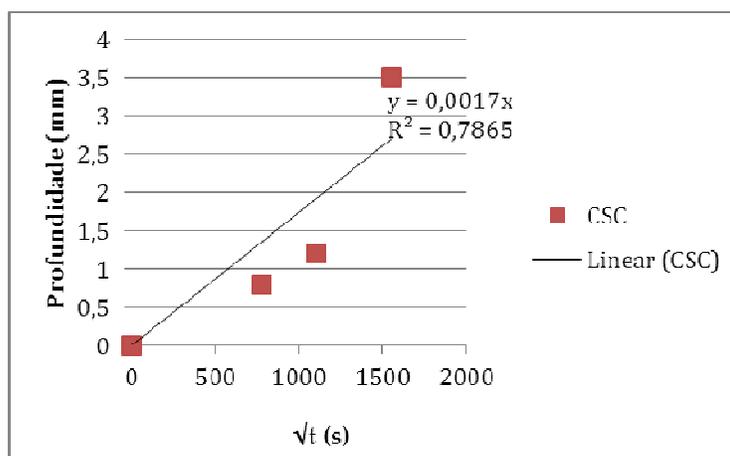
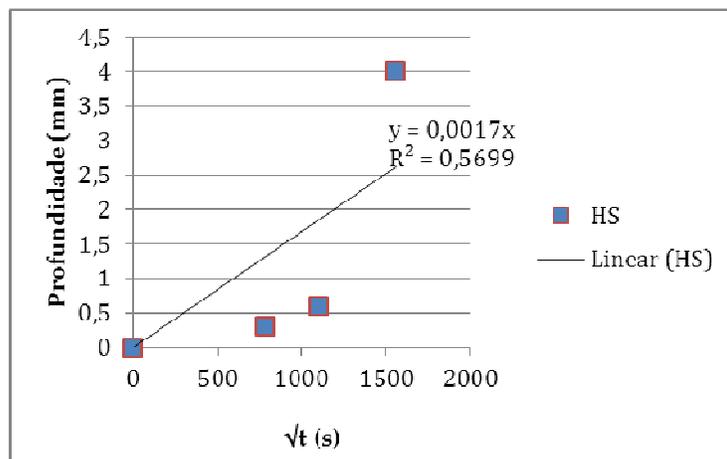
(a) CO₂ supercrítico úmido(b) Água saturada com CO₂.

Figura 9-12 - Profundidade da região degradada quimicamente em função da raiz quadrada do tempo.

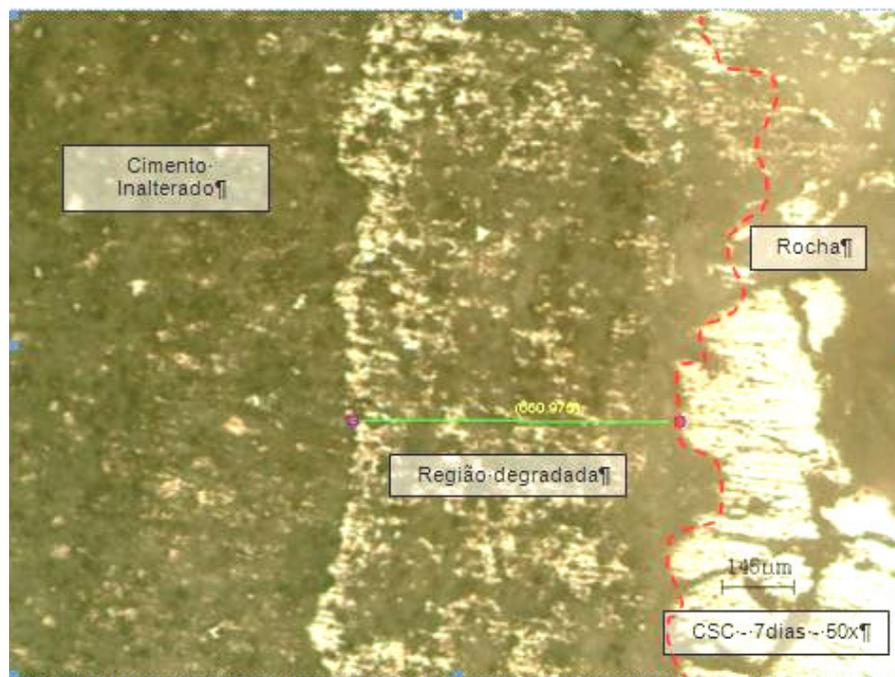
9.3. Características Microestruturais

9.3.1. Interface pasta de cimento / rocha

As Figuras 9.13 e 9.14 mostram imagens obtidas por microscopia óptica, ilustrando a região degradada quimicamente na interface cimento/rocha para os meios de CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂ e para os tempos de 7 e 14 dias, respectivamente. Para o caso de 28 dias não é possível ilustrar a profundidade da degradação por microscopia óptica pelo fato da mesma ser grande (acima de 3 mm).

As Figuras 9.15 e 9.16 mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ilustrando a interface cimento/rocha para exposição ao CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂ e para os tempos de 7, 14 e 28 dias, respectivamente. As imagens evidenciam o aumento da degradação da interface cimento/rocha com o tempo, especialmente para o caso de exposição a água saturada com CO₂, em que ocorreu o descolamento completo da interface cimento/rocha.

Observou-se também a presença de microfissuras próximas a interface rocha/pasta de cimento (Figuras 9.15 e 9.16), sendo mais evidente para o meio de água saturada com CO₂. Essas fissuras podem ter sido geradas na despressurização do reator ou sido formadas pela expansão de volume gerada pela formação dos produtos de degradação. A microestrutura próxima a interface entre a rocha e o cimento, tanto no caso de CO₂ supercrítico úmido como da água saturada com CO₂, é constituída de uma região porosa e de uma camada densa (carbonatada), indicando a dissolução dos compostos da pasta de cimento e da rocha, como tem sido relatado na literatura (Carey et. al, 2009; Ktchuko et. al., 2007 e 2008).



a- 7 dias

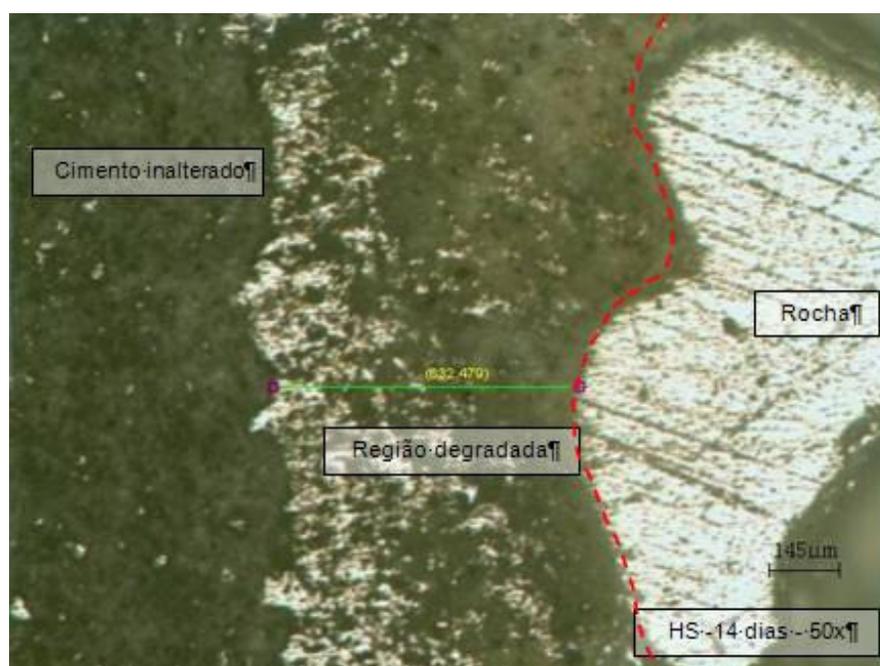


b- 14 dias

Figura 9-13 - Região degradada quimicamente na interface pasta de cimento/rocha para o caso de exposição ao CO₂ supercrítico úmido.



a- 7 dias



b- 14 dias

Figura 9-14 - Imagens obtidas por microscopia ótica ilustrando a região degradada quimicamente na interface pasta de cimento/rocha para o caso de exposição a água saturada com CO_2 .

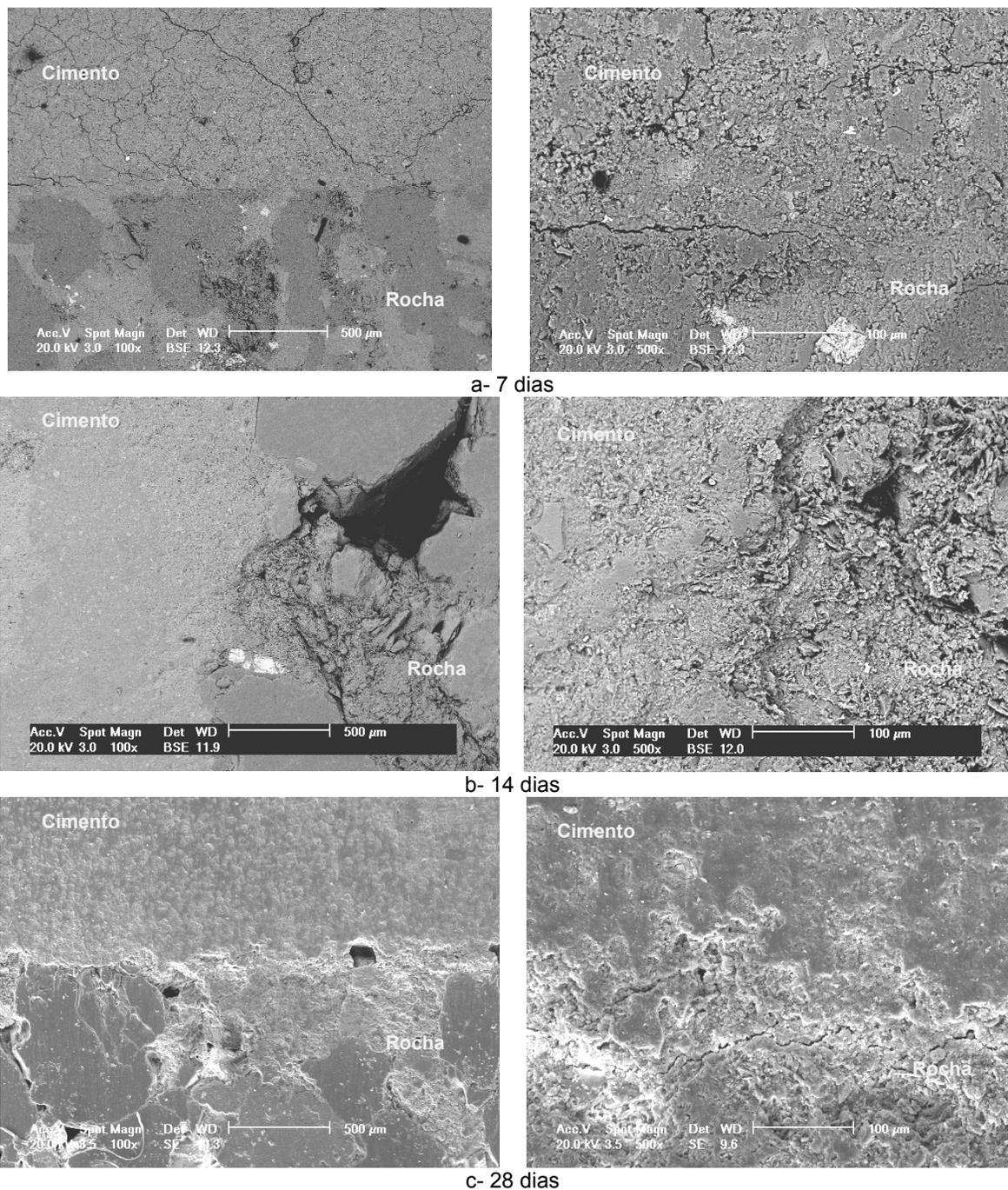
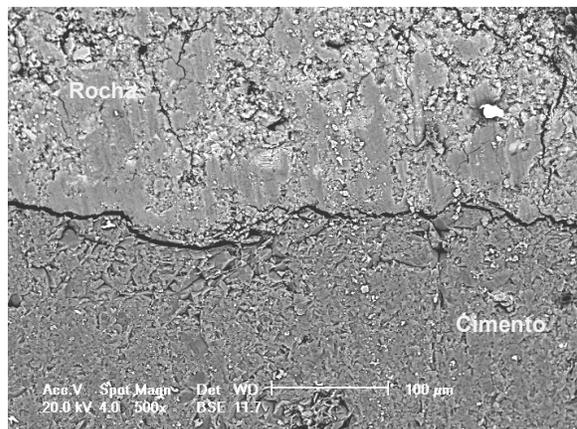
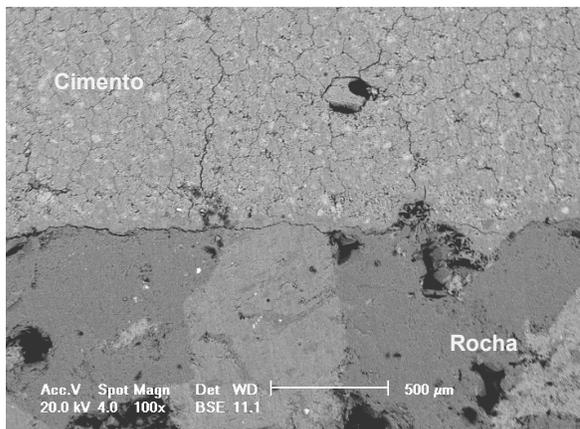
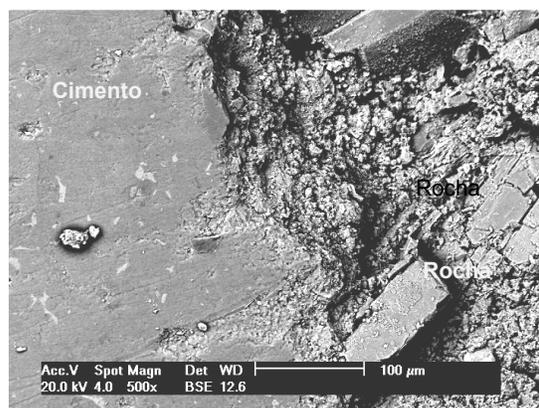
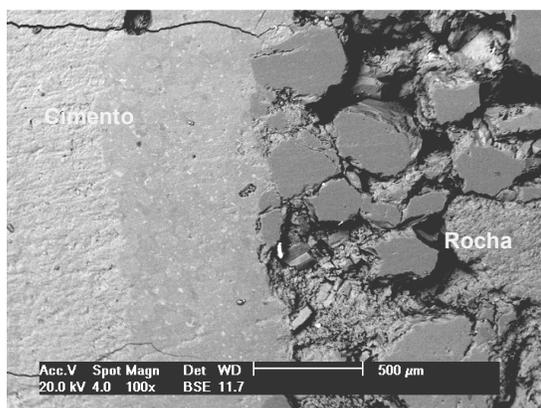


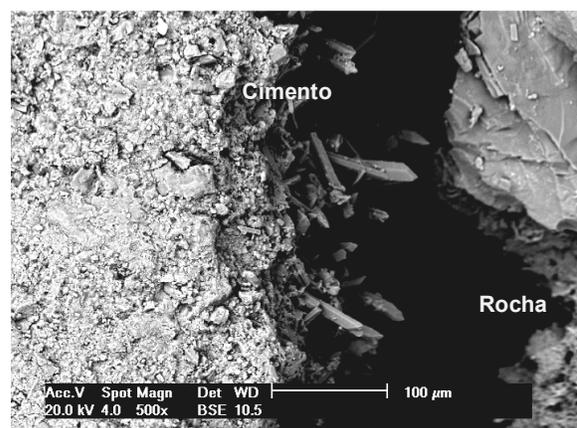
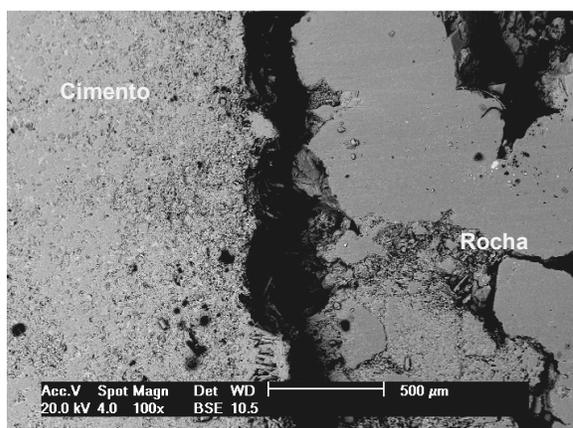
Figura 9-15 – Imagens de MEV da interface da pasta de cimento com a rocha para o caso de exposição em CO₂ supercrítico úmido.



a- 7 dias



b- 14 dias



c- 28 dias

Figura 9-16 – Imagens de MEV da interface da pasta de cimento com a rocha para o caso de exposição em água saturada com CO_2 .

As Figuras 9.17 e 9.18 mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os respectivos EDSs, ilustrando a precipitação de cristais de carbonato próximo a interface da pasta de cimento / rocha para o caso de exposição ao CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2 e para os tempos de 7, 14 e 28 dias, respectivamente. Pode-se observar que a medida que o tempo de exposição da pasta de cimento em ambiente com CO_2 aumenta a quantidade e o tamanho dos cristais de carbonato de cálcio, o que é bem mais evidente para o caso de exposição ao meio de água saturada com CO_2 . Observa-se em todos os espectros de EDS a presença de Fe, Al, Mg, Si e O que são elementos presentes na composição química do cimento e da rocha. No caso do Fe, o mesmo pode ser proveniente também da dissolução do aço do tubo utilizado. A presença de Si e O podem estar associados com a formação da sílica (SiO_2) amorfa, a qual é um dos produtos de degradação da pasta de cimento conforme reações químicas apresentadas no item 6.1.3.

A carbonatação tende ir aumentando com o tempo, consumindo primeiramente o hidróxido de cálcio e depois o silicato de cálcio hidratado e demais elementos químicos da pasta de cimento, que devido a constante exposição ao meio ácido resulta na degradação por meio da bicarbonatação que envolve a dissolução dos carbonatos anteriormente formados, abrindo assim caminho para a fuga do CO_2 ou para o contato do mesmo com o tudo de revestimento. A bicarbonatação promove assim uma zona de porosidade alta constituída por sílica porosa amorfa (SiO_2).

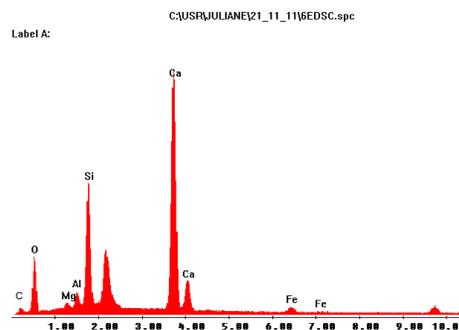
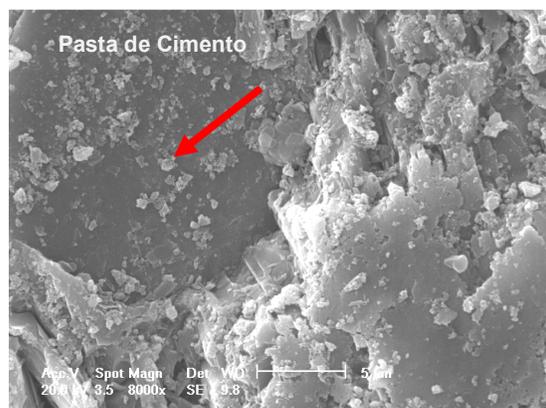
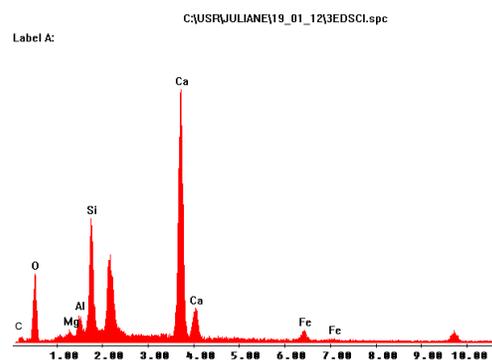
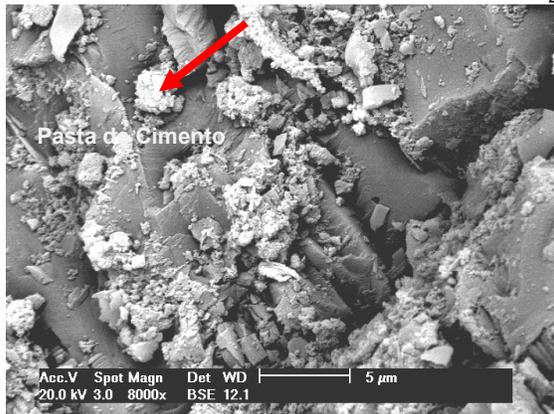
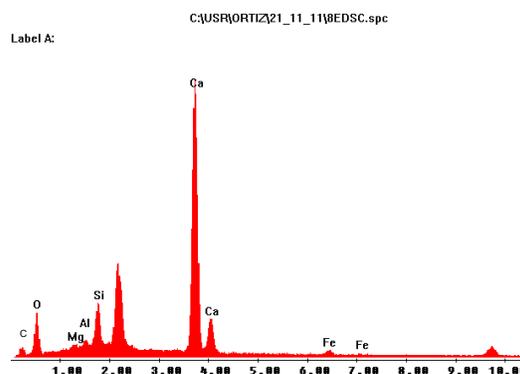
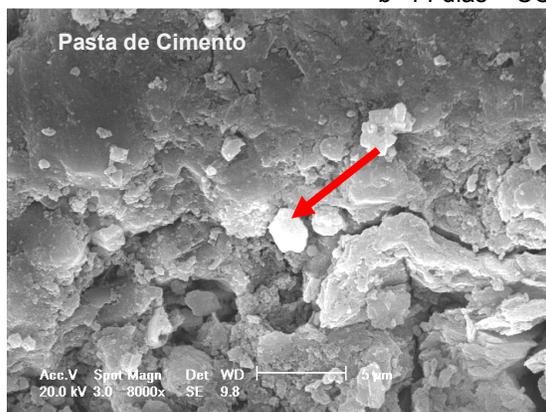
a- 7 dias – CO₂ supercrítico úmidob- 14 dias – CO₂ supercrítico úmidoc- 28 dias – CO₂ supercrítico úmido

Figura 9-17 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDSSs ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em CO₂ supercrítico úmido.

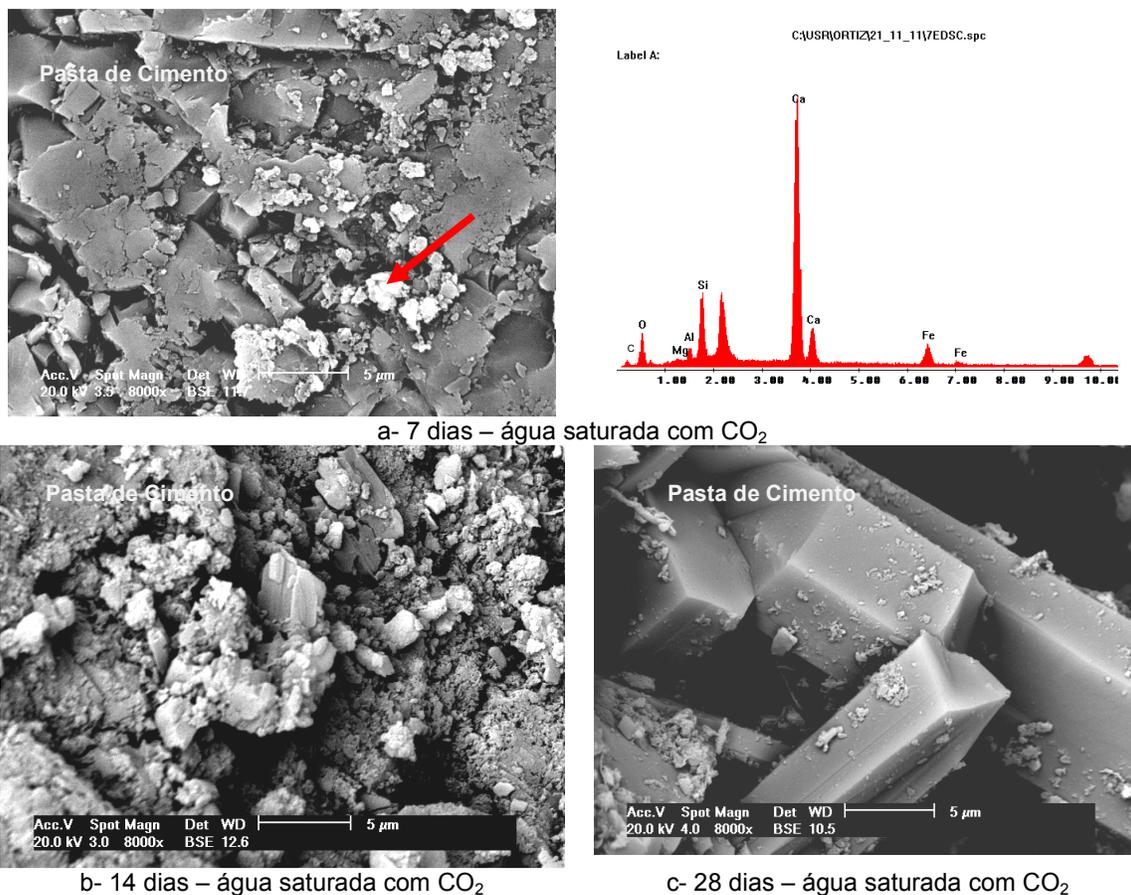


Figura 9-18 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em água saturada com CO_2 .

9.3.2. - Interface pasta de cimento / aço

As Figuras 9.19 e 9.20 mostram imagens da pasta de cimento próximas da interface pasta de cimento / aço. Pode-se observar que após 7 dias de exposição ao CO_2 , independente do meio, já há indicações de alterações químicas na interface, as quais provocaram o descolamento dos materiais, confirmando que a interface é a região mais suscetível ou favorável para a fuga do dióxido de carbono.

Como não foi feita a decapagem do aço, observa-se nos EDSs (Figura 9.21a) a presença dos elementos Fe e O provavelmente devido a formação de óxido de ferro no processo de fabricação do tubo de aço. Na interface entre a pasta de cimento e o aço (Figura 9.21b e 9.21c) há a presença dos elementos de Ca e C, além do Fe e

do O, indicando que provavelmente ocorreu a precipitação de carbonato de cálcio e ferro com o tempo, como também observado por Carey et. al. (2009) e Tavares (2010). Além disso, para o meio de água saturada com CO₂, observou-se que quanto maior o tempo de exposição ao CO₂ maior foi a esfoliação do filme de FeO do aço.

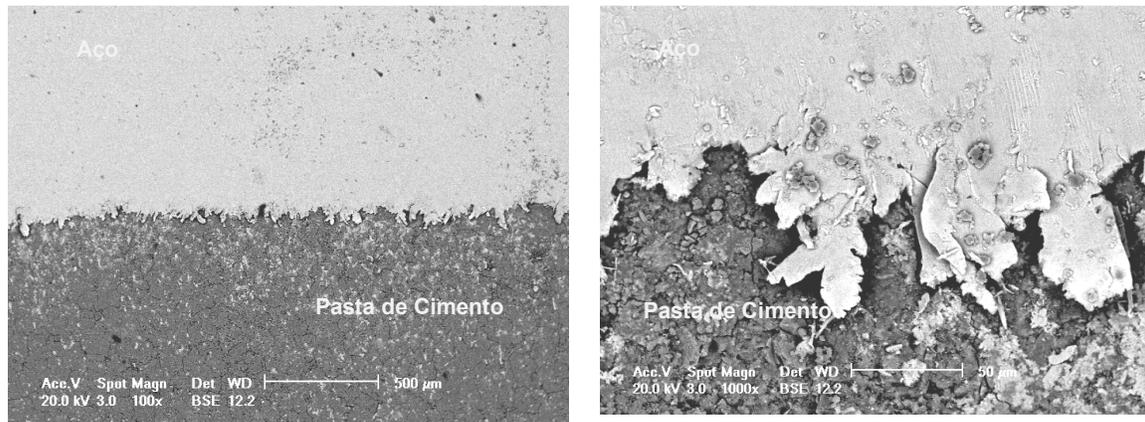
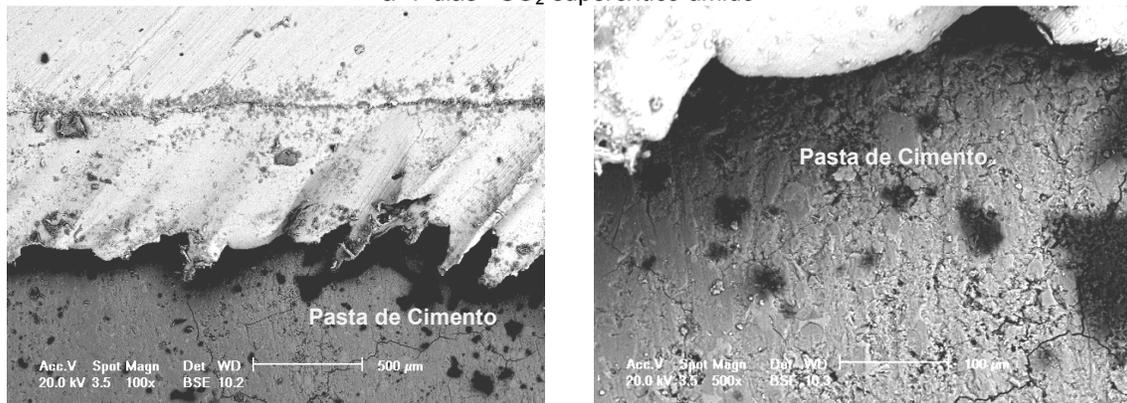
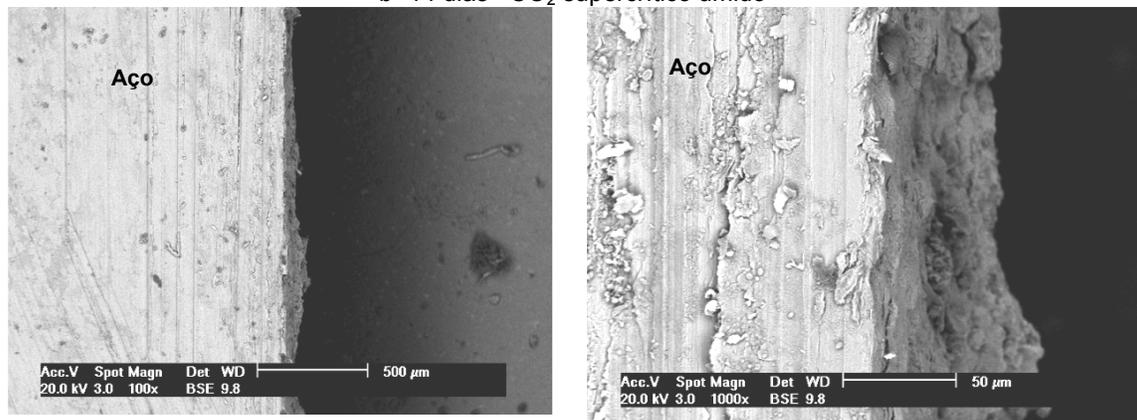
a- 7 dias – CO₂ supercrítico úmidob- 14 dias – CO₂ supercrítico úmidoc- 28 dias – CO₂ supercrítico úmido

Figura 9-19 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/aço, ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em CO₂ supercrítico úmido.

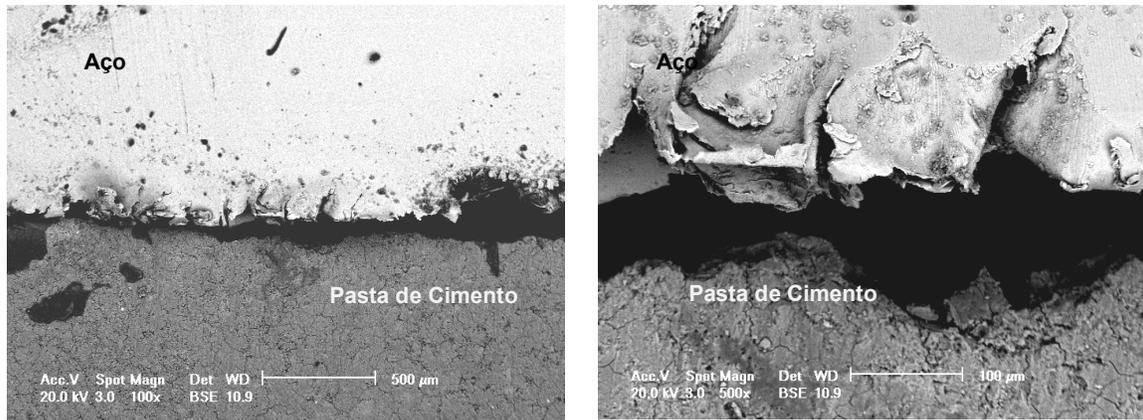
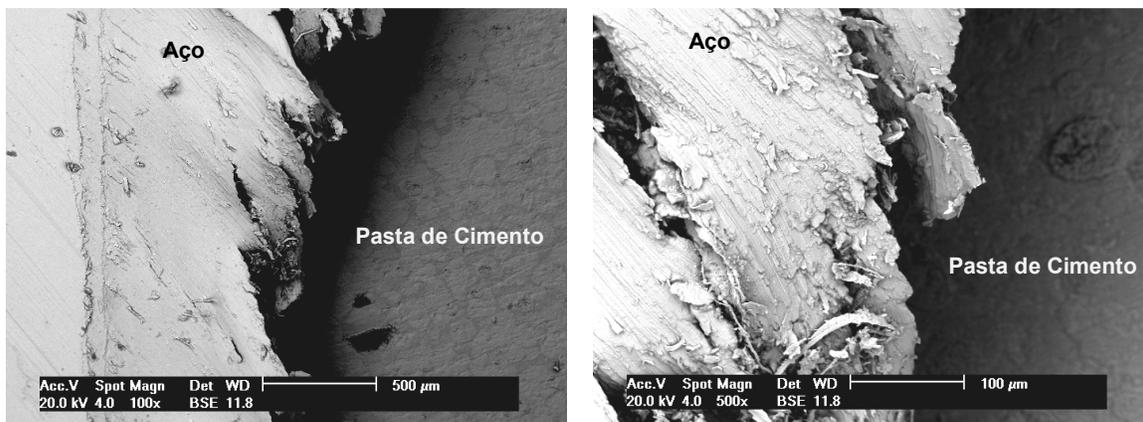
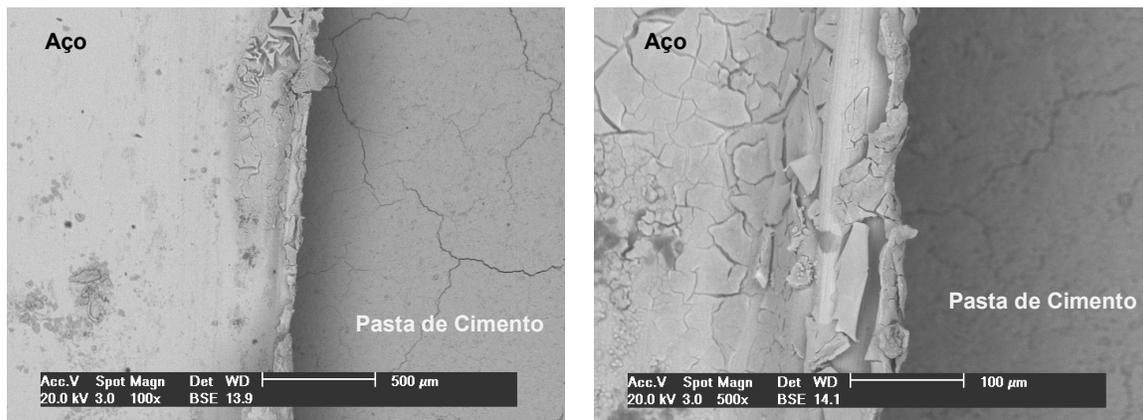
a- 7 dias - água saturada com CO₂b- 14 dias - água saturada com CO₂c- 28 dias - água saturada com CO₂

Figura 9-20 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/aço ilustrando a precipitação de cristais de carbonato de cálcio em função do tempo para o caso de exposição em água saturada com CO₂.

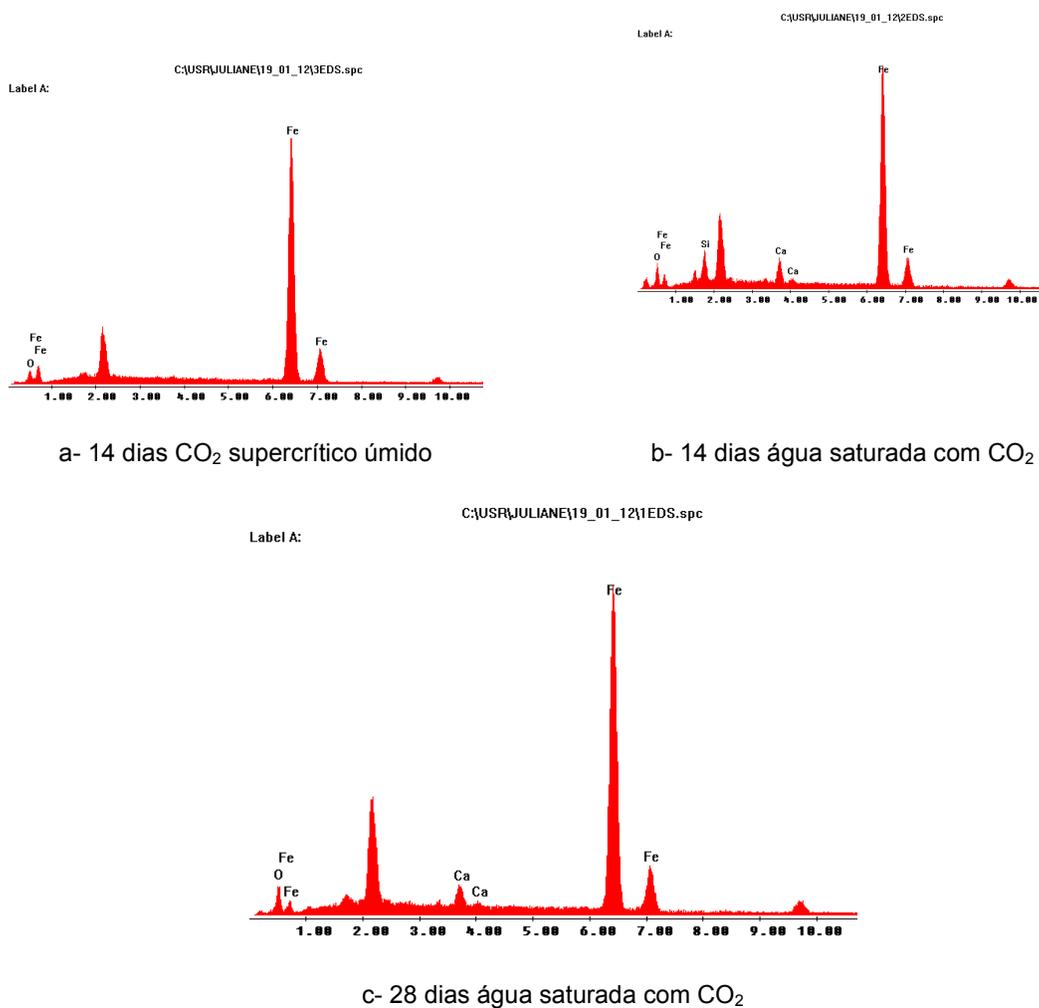


Figura 9-21 – Espectros de EDSs obtidos na interface da da pasta de cimento com o aço.

9.3- Consumo de fases da pasta de cimento e precipitação de fases nas interfaces pasta de cimento / rocha e pasta de cimento / aço: Análise por DRX

A Figura 9.22 mostra o difratograma da pasta de cimento endurecida antes de ser exposta ao CO₂, com a presença de picos característicos do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e da Portlandita (P), os quais são os principais produtos da hidratação do cimento Portland classe G. Nota-se também a presença de pico de baixa intensidade da calcita (C), a qual é provavelmente decorrente da carbonatação natural.

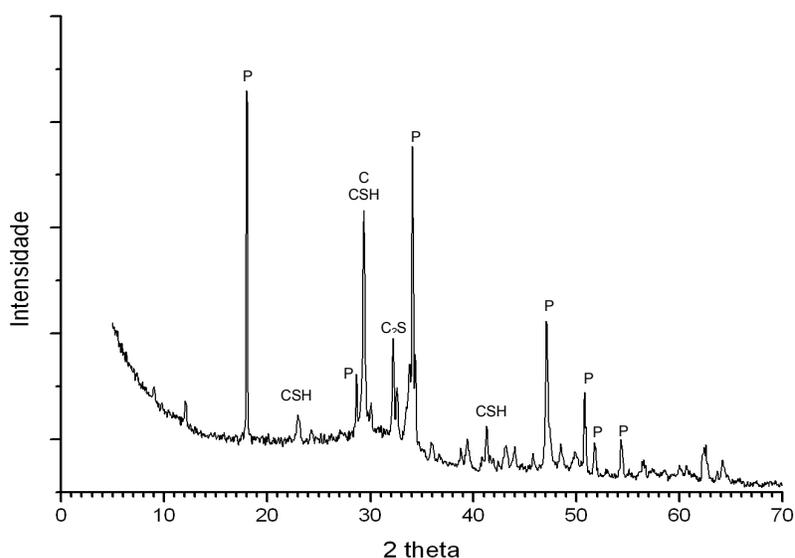


Figura 9-22 - Difratograma da pasta de cimento classe G antes de ser exposto ao CO_2 . P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita, C_2S = Silicato Dicálcico

Já a Figura 9.23 e a Figura 9.24 mostram os difratogramas de amostras na forma de pó retiradas próximas as interfaces da pasta de cimento com a rocha e com o aço, respectivamente, após exposição durante 28 dias a água saturada com o CO_2 .

Para o caso da interface pasta de cimento/rocha, o difratograma (Figura 9.23) não apresenta os picos do Silicato de Cálcio Hidratado e da Portlandita, indicando que estas fases foram consumidas devido ao ataque ácido promovido pelo dióxido de carbono dissolvido em água, promovendo a precipitação de carbonatos de cálcio na forma de calcita, aragonita e vaterita, como observado por Moraes (2012), e também da siderita (FeCO_3). A formação de Siderita é um indicativo da corrosão do aço que promoveu dissolução de ions Fe^{+3} na solução. Além destes carbonatos, há a presença de pico de quartzo proviente da rocha.

No difratograma da interface da pasta de cimento / aço observa-se que a Portlandita não foi totalmente consumida, indicando que a degradação dessa interface é mais lenta que na interface pasta de cimento / rocha. Da mesma forma que na interface da pasta de cimento / rocha, ocorreu a precipitação de carbonatos de cálcio na forma de calcita, aragonita e vaterita e também da siderita (FeCO_3).

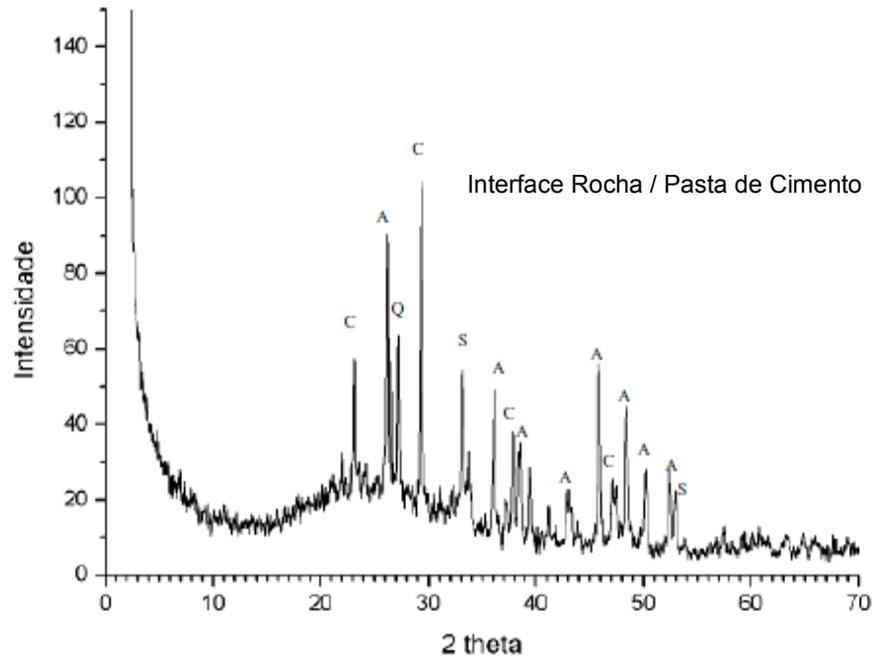


Figura 9-23 - Difratoograma da pasta de cimento com interface rocha, 28 dias em H₂O saturada com CO₂,
C= Calcita , A = Aragonita, Q = Quartzo, S= Siderita.

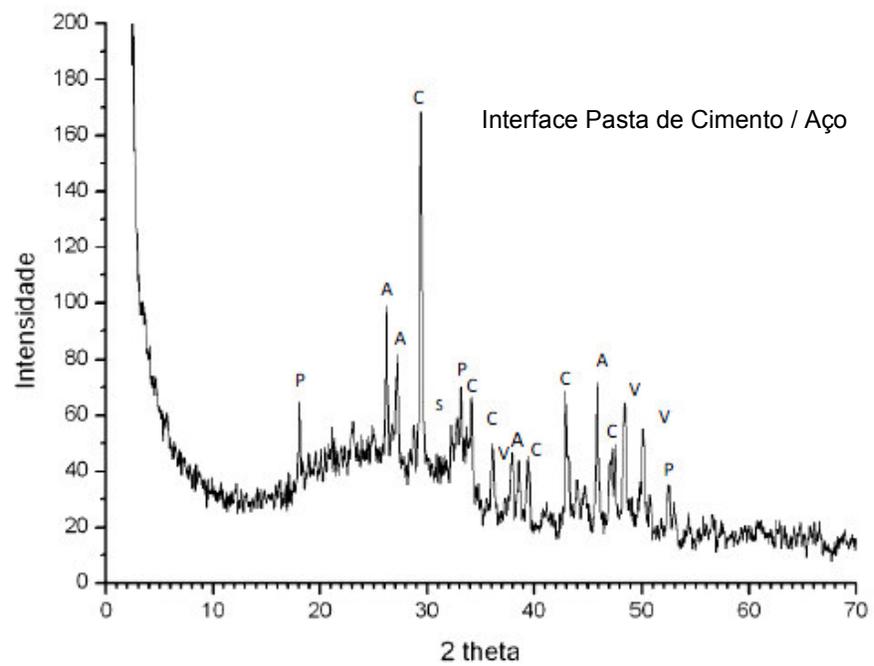


Figura 9-24 - Difratoograma da pasta de cimento com interface aço, 28 dias em H₂O saturada com CO₂,
P= Portlandita, C= Calcita , A = Aragonita, S = Siderita, V= Vaterita.

10. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos referentes à degradação da pasta de cimento, tanto no meio CO_2 supercrítico ou em água saturada com CO_2 , foram semelhantes aos relatados na literatura, ou seja, a degradação do cimento em presença de rocha arenito e aço ao carbono e CO_2 leva à formação de carbonatos de cálcio e de ferro e posterior dissolução desses carbonatos nas interfaces com a rocha e com o aço, criando regiões porosas e de elevada fragilidade.

A rocha arenito não constituiu obstáculo para a passagem do CO_2 , independentemente do meio em que se encontravam os corpos de prova. A precipitação de carbonatos nos poros da rocha que poderia dificultar ou impedir a passagem de CO_2 provavelmente só ocorrerá com longos tempos de exposição ao CO_2 .

O meio de CO_2 supercrítico úmido propiciou uma maior área alterada quimicamente se comparada com o meio de água saturada com CO_2 . No entanto, o meio de água saturada com CO_2 mostrou-se mais agressivo para as interfaces, uma vez que promoveu o descolamento das mesmas devido o CO_2 ter migrado mais facilmente pelas faces superior e inferior dos corpos de prova.

Para os tempos mais curtos de exposição ao CO_2 úmido ou água saturada com CO_2 , 7 e 14 dias, houve um pequeno avanço da frente de degradação na pasta de cimento (< 1 mm), entretanto, aos 28 dias a percolação do CO_2 atingiu 4,0 mm.

Os valores de difusividade obtidos para CO_2 foram da mesma ordem de grandeza dos relatados na literatura envolvendo apenas a pasta de cimento (sem a presença da rocha), o que indica que o maior tempo de exposição ao CO_2 utilizado (28 dias) foi insuficiente para promover o tamponamento dos poros da rocha que poderia dificultar a difusão do CO_2 . Como as reações químicas em presença de CO_2 propiciam a precipitação de carbonatos de cálcio nos poros da rocha e nos poros da pasta de

cimento a taxa de difusão se altera com o tempo, dificultando uma projeção linear e contínua da degradação sofrida por estes materiais.

11. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a degradação da pasta de cimento em presença de rocha reservatório ou rocha capeadora e aço por tempos longos;
- Investigar o efeito da precipitação significativa de carbonatos nos poros da rocha na migração do CO_2 , usando fluxo de CO_2 ;
- Avaliar a corrosão do aço em presença da rocha, cimento e CO_2 por técnicas eletroquímicas;
- Ampliar este estudo para outras condições de temperatura, pressão e meio, utilizando, por exemplo, solução salina.
- Conhecer melhor o comportamento desse sistema complexo, utilizando técnicas que permitam identificar e quantificar os íons em solução, medir o pH in situ, ...

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKGÜN, Haluk, DAEMEN, Jaak J. K. Influence of degree of saturation on the borehole sealing performance of an expansive cement grout. **Cement and Concrete Research**, V. 30, 2, p. 281-289, 2000.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API SPEC 10A - **Specification for Cements and Materials for Well Cementing**, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Portland Cement**. ASTM C150: 2007. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

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.

ARTS, R; EIKEN, O.; CHADWICK, A.; ZWEIGEL, P.; VAN DER MEER, B; KIRBY, G. Seismic monitoring at the Sleipner underground CO₂ storage site (North Sea). In: BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. **Geological Storage of Carbon Dioxide**. **Geological Society, London**, Special Publications, 233, p. 181-191, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732. **Cimento Portland Comum**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 05738-2003. **Concreto Procedimento Para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova**. Rio de Janeiro: CB - 18.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733. **Cimento Portland de Alta Resistência Inicial**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736. **Cimento Portland Pozolânico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831. **Cimento Portland Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos - Requisitos e Métodos de Ensaio.** Rio de Janeiro: ABNT, 2006. 36p.

BACHU S., D. BRANT BENNION. Experimental assessment of brine and/or CO₂ leakage through well cements at reservoir conditions. **Article history: Received 12 International Journal of Greenhouse Gas Control 3 p. 494 – p.501, 2009.**

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.

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.; 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. 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.

BARLET-GOUÉDARD,V.; RIMMELÉ, G.; GOFFÉ, B.; PORCHERIE, O. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, 3, p. 325-334, 2007.

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.

BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. **Ind. Eng. Chem. Anal.**, 1, n. 4, p. 192-197, 1929.

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**, v. 60, n. 3, p. 517-525, 2005.

CAREY, J. W.; Svec, R.; Grigg, R.; Zhang, J.; Crow, W. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 272 – 282, 2010.

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.

CHRISTENSEN, B. J., MASON, T. O., JENNINGS, H. M. Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 26, 9, p. 1325-1334, 1996.

DUGUID A. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. **Energy Procedia**, 1, 3181–3188, 2009.

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**, 2004, 4p.

FABBRI A., J. CORVISIER , A. SCHUBNEL , F. BRUNET , B. GOFFE , G. RIMMELE , BARLET-GOUEDARD V. Effect of carbonation on the hydro-mechanical properties of Portland cements. **Cement and Concrete Research, CEMCON-03967; No of Pages 8 2009.**

FRIEDMAN, G.M. Staining. In: **Procedures in Sedimentary Petrology.** Carner, R.E. John Wiley & Sons, New York, 1971, 651p.

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.; CÉLIA, M.A. Upscaling relative permeabilities in a structured porous medium. **Advances in Water Resources**, v. 28, p. 493-506, 2005.

GASDA, Sarah E.; NORDBOTTEN, Jan M.; CELIA, Michael 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.

GAZZI, P. Le arenarie Del flysch sopra Cretáceo Dell Appenino modenese, correlazioni com Il flysch di Monghidoro. **Mineral Et Petrologica Acta**, v.12, 69-97, 1966b.

GAZZI, P. S. Determinazione e microscopia della composizione mineralógica e granulométrica delle rocce, in particolare delle arenarie e delle sabbie. **Mineral Et Petrologica Acta**, v. 12, p. 61-68, 1966a.

HUET B.A, TASOTI V.A, KHALFALLAH I.A. A review of Portland cement carbonation mechanisms in CO₂ rich environment. **Energy Procedia**, n. 4, p. 5275–5282, 2011.

HUET, B.; FULLER, R.; PREVOST, J.; SCHERER, G. **Development of a geochemical code to assess cement reactivity in CO₂/brine mixtures.** In: PROCEEDINGS, CO₂SC Symposium Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, Califórnia, 2006.

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.**

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21. ed New York, NY J. Wiley,. 681 p, 1993.

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.

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Dizombak, D. Thaulow, N. Rate of CO₂ Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 42, p. 6237–6242, 2008.

LAUDET, J.B., GARNIERA A. , NEUVILLEB N., GUENB Y L., FOURMAINTRAUXC, RAFAIC D. N., BURLIONE N., SHAOE J.. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO₂ Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy Procedia**, 4, p. 5251–p. 5258, 2011.

LE SAOÛT, G., LÉCOLIER, E.; RIVEREAU A.; ZANNI, H. Study of oilwell cements by solid-state NMR. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, 3-4, p. 383-388, 2004.

LE SAOÛT, G., LÉCOLIER, E.; RIVEREAU A.; ZANNI, H. Micropore size analysis in oil-well cement by proton nuclear relaxation. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 371-373, 2005.

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, n.1, p. 71-78, 2006.

LE SAOÛT, G., LÉCOLIER, E.; RIVEREAU A.; ZANNI, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n.3, p. 428-433, 2006.

LÉCOLIER, E.; RIVEREAU, A.; LE SAOÛT, G.; AUDIBERT-HAYET, A. Durability of Hardened Portland Cement Paste used for Oilwell Cementing. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, 3, p. 335-345, 2007.

LEJEAN HARDIN AND JAMIE PAYNE. Schematic showing both terrestrial and geological sequestration of carbon dioxide emissions from a coal-fired plant. Rendering. http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v33_2_00/research.htm, 2012.

LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, 9, p. 1725-1732, 2004.

LYONS, William C. **Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering**. Gulf Publishing Company, Houston, Texas. v. 2, 1996.

MAINGUY, M.; LONGUEMARE, P.; AUDIBERT, A.; LÉCOLIER, E. Analyzing the Risk of Well Plug Failure after Abandonment. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 311-324, 2007.

MARINI, L. Geological sequestration of carbon dioxide : thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling. **Amsterdam: Elsevier**, 2007, 453p.

MÉDUCIN, F.; ZANNI, H.; NOIK, C.; HAMEL, G.; BRESSON, B. Tricalcium silicate (C₃S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °C). **Cement and Concrete Research**, v. 38, 3, p. 320-324, 2008.

MÉDUCIN, F.; Bresson, B.; LEQUEUX, N.; Noirfontaine, M.-N. de; ZANNI, H. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance. **Cement and Concrete Research**, v. 37, 5, p. 631-638, 2007.

MÉDUCIN, F.; NOÏKB, C.; RIVEREAUB, A.; HAMELC, G.; ZANNI, H. Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H₂O / Ca₃SiO₅. **C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry**, 4, p. 801–804, 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Editora IBRACON, 674p., 2008.

METZ, B.; DAVIDSON, O.; de CONINCK, H. C.; LOOS, M; MEYER, L. A. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. **Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press**, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442p., 2005.

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.

MILODOWSKI, A.E.; ROCHELLE, C.A.; LACINSKA, A; WAGNER, D. A natural analogue study of CO₂-cement interaction: Carbonation of calcium silicate hydrate-bearing rocks from Northern Ireland. **Energy Procedia**, 4, p. 5235–5242, 2011.

MOBERG, R. The Weyburn CO₂ monitoring and storage project. **Greenhouse**, 57, 2–3, 2001.

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**. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

NELSON, E.B. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, 487p., 1990.

NICOLAS J. HUERTAA, STEVEN L. BRYANTA, BRIAN R. STRAZISAR, BARBARA . KUTCHKOB, AND LAUREN CONRADA. The influence of confining stress and chemical alteration on conductive pathways within wellbore cement. **Energy Procedia 1 p. 3571-p.3578, 2009**.

NORDBOTTEN, J.M.; CELIA, M.A.; BACHU, S.; DAHLE; H.K. Semianalytical Solution for CO₂ Leakage through an Abandoned Well. **Environmental Science Technology**, 39, p. 602-611, 2005.

PEIYU, Y.; YONGXIANG, Z.; ZHENJIE Y.; JIAN, Q. Microstructure Formation and Degradation Mechanism of Cementitious Plugging Agent Slurries. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science**. Ed. Feb. 2007

PFENNIG, A.; BÄßLER, R. Effect of CO₂ on the stability of steels with 1% and 13% Cr in saline water. **Corrosion Science**, v. 51, p. 931-940, 2009.

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.

SCHERER, G.W.; CELIA, M.A.; PRÉVOST, J-H.; BACHU, S.; BRUANT, R.; A. FULLER, Duguid; 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**, v.2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, Ed. Elsevier Science, London, p. 827–850, 2005.

SCHERER, G.W.; VALENZA II, John J.; SIMMONS, G. New methods to measure liquid permeability in porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, 3, p. 386-397, 2007.

SHREIR, L.L. Corrosion: Metal/Environment Reactions. **London: NEWNES-BUTTERWORTHS**. 9, 124 p., 1979

STRAZISAR, B.; KUTCHKO, B.; DZOMBAK, D.; LOWRY, G.; THAULOW, N. Degradation Rate of Well Cement and Effect of Additives. In: **Wellbore Integrity Meeting**, March, 2008.

SUSAN CARROLL, WANT MC NAB, SHARON TORRES, MIKE SINGLETON, AND PIHONG ZHAO. Wellbore Integrity in Carbon Sequestration Environments: 1. Experimental Study of Cement - Sandstone / Shale - Brine - CO₂. **Energy Procedia** 4 p.5186 - p.5194, 2011.

TALABANI, S.; ATLAS, B.; AL-KHATIRI, M. B.; ISLAM, M. R. An alternate approach to downhole corrosion mitigation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, 1-4, p. 41-48, 2000.

TAVARES, L. M. **Influência da presença de CaCO₃ na corrosão do aço baixo carbono em soluções ricas de CO₂ e NaCl a alta pressão e alta temperatura**. Tese de Doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

TSANG, C.F.; 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, n. 8, p. 1723-1737, 2008.

TUUTTI, K. Corrosion of steel in concrete. Swedish Cement and Concrete. **Research Institute**, Stockholm, Suécia, 469 p., 1982.

VICHIT-VADAKAN, W.; SCHERER, G.W. Measuring permeability and stress relaxation of young cement paste by beam bending. **Cement and Concrete Research**, v. 33, 12, p. 1925-1932, 2003.

WALTER, C.; D. BRIAN WILLIAMSA, J. WILLIAM CAREY, MICHAEL CELIAC, SARAH GASDAD. Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer. **Energy Procedia** 1 p;3561– p.3569, 2009.

WIGAND, M.; KASZUBA, J.P.; CAREY, J.W.; W.; HOLLIS, K. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. **Chemical Geology** 265, p.122-133, 2009.

WILDENBORG, T.; LOKHORST, A. Introduction on CO₂ Geological Storage. Classification of Storage Options. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 513-515, 2005.

WRIGHT, I. CO₂ Geological Storage: Lesson Learned from In Salah (Algeria). In: **SBSTA Meeting Bonn 20th**, 2006.