



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POZOLÂNICAS NAS
PROPRIEDADES E ESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO CLASSE
G EM MEIOS RICOS EM CO₂**

MARTIMIANO KRUSCIEL DE MORAES

Engenheiro de Controle e Automação

Me. em Engenharia e Tecnologia de Materiais

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

Porto Alegre

Agosto, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POZOLÂNICAS NAS
PROPRIEDADES E ESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO CLASSE
G EM MEIOS RICOS EM CO₂**

MARTIMIANO KRUSCIEL DE MORAES

Engenheiro de Controle e Automação

Me. em Engenharia e Tecnologia de Materiais

ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Eleani Maria da Costa

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

Porto Alegre

Agosto, 2016

“Pensar é o trabalho mais pesado que há, e, talvez, seja essa a razão pela qual tão poucas pessoas se dedicam a tal tarefa”.

(Henry Ford)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que estiveram comigo em mais esta etapa de minha vida, em especial para minha esposa Ina, por toda a dedicação e compreensão nos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Eis que chega a hora de escrever os agradecimentos, e não são poucos, pois foram muitos que ajudaram, participaram, deram incentivo e apoio para concluir este trabalho, nada mais justo que agora agradecê-los.

À minha esposa Ina, pelo apoio, incentivo e compreensão dedicados em todas as horas. Obrigado por tudo.

À minha amiga e orientadora, Prof^a Dr^a Eleani Maria da Costa, que confiou a mim este trabalho, e sempre esteve a disposição para discussões e esclarecimentos. Obrigado por tudo.

Aos amigos e colegas de trabalho, Juliane Marcolino, Daniel Hastenpflug e Felipe Dalla Vecchia e, pelas infinitas horas de discussão sobre os experimentos, resultados, etc. que, sem dúvida, foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas do Instituto de Pesquisa, Anderson, Cristiane, João Marcelo, Natália, Thaís, Tiago.

Ao José Vanderlei de Abreu (Holcim) pelo fornecimento do cimento para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCEMM) da PUCRS no qual foram feitas as análises de microscopia eletrônica.

Ao Instituto do Petróleo e Recursos Naturais da PUCRS (IPR) pela realização das análises de microtomografia de raios X e difração de raios X.

Ao Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da PUCRS pela realização dos ensaios de picnometria à gás.

Ao José Eduardo, do Laboratório de Materiais da PUCRS, pela amizade e pela realização dos ensaios de resistência à compressão.

A Sr. Antônio Saraiva da empresa Schumacher Insumos pelo fornecimento da bentonita.

À CAPES/FAPERGS pela bolsa de doutorado.

À todos, o meu sincero, MUITO OBRIGADO.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	17
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	25
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
3.1. PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	26
3.2. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO.....	29
3.3. POÇOS DE PETRÓLEO PARA INJEÇÃO DE CO ₂ E INTEGRIDADE	32
3.4. TIPOS DE CIMENTOS PORTLAND EMPREGADOS EM POÇOS DE PETRÓLEO E PROPRIEDADES	35
3.5. PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO E CURA DOS CIMENTOS PORTLAND PARA POÇOS	37
3.5.1. EFEITO DAS ADIÇÕES MINERAIS NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	40
3.5.2. EFEITO DOS PARÂMETROS DE CURA DURANTE A HIDRATAÇÃO	42
3.6. DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO EM PRESENÇA DE CO ₂	44
3.6.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS DA PASTA DE CIMENTO.....	51

3.7. ALTERNATIVAS PROPOSTAS CONTRA A DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO POR CO₂	55
3.8. EMPREGO DE NANOPARTÍCULAS EM PASTAS DE CIMENTO	57
3.8.1. NANOSSÍLICA (SiO ₂)	59
3.8.2. ARGILAS	61
3.8.3. ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	64
3.8.4. ESTUDOS COM OUTROS TIPOS DE NANOPARTÍCULAS	68
4. MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1. PREPARAÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA (OMMT)	71
4.2. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	72
4.2.1. PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	73
4.2.2. MOLDAGEM E CURA DOS CORPOS DE PROVA.....	74
4.2.3. AJUSTE DIMENSIONAL DOS CORPOS DE PROVA.....	75
4.3. TESTES DE DEGRADAÇÃO NA PRESENÇA DE CO₂ A HTHP ..	76
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO E DOS CORPOS DE PROVA	78
4.4.1. ENSAIO DE FLUIDEZ DA PASTA DE CIMENTO	79
4.4.2. MEDIDAS DE PH.....	80
4.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (FEG/MEV).....	81
4.4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	81
4.4.5. ANÁLISE DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X	81
4.4.6. ANÁLISE DE PICNOMETRIA	82
4.4.7. MICRODUREZA VICKERS.....	82
4.4.8. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	82
4.4.9. MEDIDA DA PROFUNDIDADE DE CAMADA ALTERADA QUIMICAMENTE	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E PROCESSO DE TROCA CATIÔNICA	84
5.2. FLUIDEZ DA PASTA DE CIMENTO	87

5.3. POROSIDADE/PERMEABILIDADE CORPOS DE PROVA NÃO REAGIDOS	88
5.4. MEDIDAS DE PH DOS ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	89
5.5. ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS	90
5.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	109
6. CONCLUSÕES	121
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
ANEXO - 1.....	137

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 – Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de van der Meer (2005). 27
- Figura 3.2 – Massa específica do CO₂ em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu (2000). 28
- Figura 3.3 – Possíveis formas de armazenamento geológico de carbono. Fonte: Machado *et al.* (2009). 31
- Figura 3.4 – Processo de cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Gasda *et al.* (2004). 33
- Figura 3.5 – Possíveis formas de vazamento de CO₂ na região do poço. Corrosão do tubo de revestimento (a); através dos poros da pasta de cimento (degradação) (b); entre o tubo e a pasta de cimento (c) e (e); fissuras na pasta de cimento (d); interface entre cimento e rocha (f). Adaptado de Gasda *et al.* (2004). 35
- Figura 3.6 – Modelo de Powers para porosidade da pasta de cimento em função da relação a/c, considerando 100 cm³ de cimento e 100 % de hidratação. Fonte: Mehta e Monteiro (2008). 40
- Figura 3.7 – Alterações microestruturais na pasta de cimento classe G após reações com CO₂. Fonte: Dalla Vecchia (2009). 45
- Figura 3.8 – Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas – EUA, espessura do anel de pasta de cimento de aproximadamente 50 mm. Adaptado de Carey *et al.* (2007). 47
- Figura 3.9 – Testemunhos retirados de um poço de 68 anos no campo de Grandfield – EUA. Fonte: Duguid *et al.* (2014). 48

Figura 3.10 – Efeito das condições de cura no avanço da frente de carbonatação, (a) amostra A e (b) amostra D. Adaptado de Kutcho <i>et al.</i> (2007).	49
Figura 3.11 – Corpo de prova submetido ao ensaio de resistência à compressão (a) e detalhe do desprendimento da camada degradada (b). Fonte: Moraes (2012).....	53
Figura 3.12 – Estrutura das lamelas de montmorilonita. Adaptado de Nehdi (2014).	63
Figura 3.13 – Esquema demonstrando a substituição de cátions interlamelares por íons alquil amônio. Fonte: Olad, 2011.....	64
Figura 3.14 – Difractogramas de raios X da montmorilonita (MMT) e da montmorilonita modificada com sais Cetremide [®] (C-OMMT), Dodigen [®] (D-OMMT), Genamin [®] (G-OMMT) e Praepagen [®] (P-OMMT). Fonte: Barbosa <i>et al.</i> , 2006.	65
Figura 3.15 – Morfologias típicas dos nanocompósitos polímero/argila. Fonte: Olad, 2011.	66
Figura 3.16 – Orientação dos íons alquil amônio nas lamelas de argila com diferentes densidades de carga. Adaptado de LeBaron <i>et al.</i> , 1999.....	67
Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos realizados neste trabalho.	70
Figura 4.2 – Modelo do molde (a) e corpo de prova semiacabado (b).....	75
Figura 4.3 – Regiões seccionadas (a) e corpos de prova finalizados (b).....	76
Figura 4.4 – Distribuição dos corpos de prova no interior do vaso de pressão. Fonte: Dalla Vecchia (2009).....	77
Figura 4.5 – Vista lateral do cone de Kantro. Fonte: Gomes <i>et al.</i> (2003).....	80

Figura 4.6 – Macrografia da seção transversal de um corpo de prova com 1 % de OMMT submetido por 56 dias ao meio HS.	83
Figura 5.1 - Macrografia dos grãos da amostra de bentonita sódica natural. Os grãos de esmectita são indicados pelas setas vermelhas.	84
Figura 5.2 – Macrografia dos grãos da fração argila da amostra de bentonita sódica natural.	85
Figura 5.3 - Difratoograma da bentonita sódica natural.	85
Figura 5.4 – Difratoograma da montmorilonita modificada (OMMT).	86
Figura 5.5 – Diâmetro médio de espalhamento, para as diferentes pastas formuladas, obtido pelo ensaio de cone de Kantro.	87
Figura 5.6 – Massa específica dos corpos de prova para as diferentes pastas avaliadas.	88
Figura 5.7 – Gráfico das médias das medidas de pH dos experimentos realizados.	90
Figura 5.8 – Corpos de prova reagidos em HS e CSC e não reagido.	91
Figura 5.9 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 7 dias.	91
Figura 5.10 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 7 dias.	91
Figura 5.11 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 21 dias.	92
Figura 5.12 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 21 dias.	92
Figura 5.13 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 56 dias.	92
Figura 5.14 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 56 dias.	93
Figura 5.15 – Perfis de avanço da frente de carbonatação para diferentes amostras.	94

Figura 5.16 – Vistas em corte obtidas através da técnica de microtomografia realizada em diferentes amostras – padrão e com adição de 1 % de OMMT. EDITAR	95
Figura 5.17 – Micrografias dos núcleos evidenciando as diferenças de estrutura e porosidade devido à adição de nanopartículas.	96
Figura 5.18 – Micrografia da superfície e respectivo espectro de EDS evidenciando a precipitação de CaCO_3	97
Figura 5.19 – Difractogramas de raios X do núcleo da pasta padrão e camada degradada.	98
Figura 5.20 – Difractogramas de raios X de diferentes corpos de prova com adição de nanopartículas e diferentes tempos de exposição ao CO_2	99
Figura 5.21 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta padrão, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.	101
Figura 5.22 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 1 % de OMMT, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.....	102
Figura 5.23 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 2 % de OMMT, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.....	103
Figura 5.24 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 0,5 % de OMMT, reagidos em HS e CSC durante 7 dias.	104
Figura 5.25 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 1 % de nanossílica, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.....	104
Figura 5.26 - Gráfico da profundidade da camada degradada em função do tempo.	105

Figura 5.27 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta padrão expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.	107
Figura 5.28 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta com inclusão de 1 % de OMMT expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.	107
Figura 5.29 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta com inclusão de 2 % de OMMT expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.	108
Figura 5.30 – Resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo e camada degradada dos corpos de prova reagidos em HS.	109
Figura 5.31 - Resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo e camada degradada dos corpos de prova reagidos em CSC.	110
Figura 5.32 – Perfil de microdureza na seção transversal de um corpo de prova com 1 % de OMMT reagido em HS por 56 dias.	111
Figura 5.33 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com a pasta padrão.	112
Figura 5.34 – Micrografia evidenciando a precipitação de carbonato de cálcio nos poros (pasta padrão reagida em HS por 21 dias).	113
Figura 5.35 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 1 % de OMMT comparados com a pasta padrão.	114
Figura 5.36 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de 1 % de OMMT.	115

Figura 5.37 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 2 % de OMMT comparados com a pasta padrão.....	116
Figura 5.38 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de 2 % de OMMT.....	116
Figura 5.39 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de diferentes teores de OMMT comparados com a pasta padrão.....	117
Figura 5.40 – Micrografia da seção transversal de corpo de prova destacando a presença de aglomerados na matriz.	118
Figura 5.41 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 1 % de nanossílica comparados com a pasta padrão.....	118
Figura 5.42 – Fotografias de um (a) corpo de prova submetido à ensaio de resistência à compressão e (b) detalhe do desprendimento da camada alterada quimicamente.....	119
Figura 5.43 – Fotografia de (a) um corpo de prova com 2 % de OMMT reagido em HS por 21 dias submetido ao ensaio de resistência à compressão e (b) detalhe da interface entre núcleo e camada carbonatada.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química do cimento classe G. Fonte: Holcim S/A.....	74
Tabela 4.2 – Ensaio realizados para as diferentes pastas avaliadas.	78
Tabela 5.1 – Profundidade da camada degradada (mm).....	100
Tabela 5.2 – Coeficiente de difusão estimado (m^2/s).....	108

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Aragonita	CaCO_3
a/c	água/cimento	
API	Instituto Americano do Petróleo	
C Cc	Calcita	CaCO_3
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono	
C_2S	Silicato Dicálcico ou belita	
C_3A	Aluminato Tricálcico ou celita	
C_4AF	Ferro Aluminato tetracálcio ou ferrita	
C_3S	Silicato Tricálcico ou alita	
CPP	Cimento Portland para Poços Petrolíferos	
CPVC	Policloreto de vinila clorado	
CSC	CO_2 Supercrítico Úmido	
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado	
CTC	Capacidade de Troca Catiônica	
DRX	Difração de Raios X	
ECBM	Recuperação Avançada de Metano em Camadas de Carvão	
EDS	Espectrometria de Raios X por Energia Dispersa	
EOR	Recuperação Avançada de Óleo	
FEG/MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	
HTHP	Alta Pressão e Alta Temperatura	
HS	Água Saturada com CO_2	
IEA	Agência Internacional de Energia	
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima	
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais da PUCRS	
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálises	
MMT	Montmorilonita	
MWCNT	Nanotubos de Carbono Multiparedes	
NMK	Nanometacaulim	
NT	Nanotubos	
OMMT	Montmorilonita organofílica (ou modificada)	

P	Portlandita
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotações por minuto
SCRC	Cimento Resistente ao CO ₂ Schlumberger

RESUMO

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Efeito da adição de nanopartículas pozolânicas nas propriedades e estrutura da pasta de cimento classe G em meios ricos em CO₂**. Porto Alegre. 2016. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A captura e armazenamento de carbono em formações geológicas é uma tecnologia promissora para mitigação das emissões do principal gás de efeito estufa, o CO₂. Entretanto, sua aplicação envolve manter a integridade por longos períodos de tempo dos materiais empregados nos poços de injeção para evitar vazamento de CO₂. Por outro lado, o avanço nas pesquisas em nanotecnologia tem contribuído para a melhoria do desempenho de materiais cimentícios. Neste contexto, este trabalho investiga a influência da incorporação de nanopartículas de argila (montmorilonita organofílica- OMMT) e sílica nas propriedades da pasta de cimento classe G empregada na completação e abandono de poços de petróleo, em dois meios reacionais, CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, a alta pressão (15 MPa) e temperatura (90 °C), durante 7, 21 e 56 dias. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG/MEV), difração de raios X (DRX), microdureza Vickers e resistência à compressão foram utilizadas para avaliar o efeito da degradação na estrutura e propriedades mecânicas da pasta de cimento. De modo geral, a inclusão de nanopartículas promoveu um aumento da camada alterada quimicamente, com exceção da adição de 0,5% de OMMT, o que é um indicativo de que há um teor adequado de nanopartículas que pode aumentar a resistência à degradação química em presença de CO₂. Contudo, de um modo geral, observou-se uma melhora nas propriedades mecânicas com a adição de nanopartículas, se comparado com a pasta de cimento padrão. Dentre os tipos e teores de nanopartículas testados, os melhores resultados em termos de densidade da pasta endurecida e resistência à degradação por CO₂ foram obtidos para o teor de 0,5% de OMMT.

Palavras-Chaves: Cimento, dióxido de carbono, nanopartículas.

ABSTRACT

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Effect of nanoparticles on properties of class G cement paste in environment rich in CO₂**. Porto Alegre. 2016. Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Carbon capture and storage in geological formations is a promising technology to mitigate emissions of the main greenhouse gas, CO₂. However, its application involves maintaining the integrity of the materials used in the injection wells to prevent leakage of CO₂. On the other hand, advances in nanotechnology research have contributed to improve the performance of cementitious materials. In this context, this work investigate the influence of the incorporation of clay (organo-modified montmorillonite- OMMT) and silica nanoparticles in the class G cement paste used in the completion and abandonment of oil wells in two reaction media, wet supercritical CO₂ and water saturated with CO₂, at high pressure (15 MPa) and high temperature (90 °C) for 7, 21 and 56 days. The techniques of field emission gun scanning electron microscopy (FEG/SEM), X ray diffraction (XRD), Vickers hardness and compressive strength were used to evaluate the effect of degradation on the structure and mechanical properties of the cement paste. In general, the inclusion of nanoparticles promoted an increase in chemically altered layer, with the exception of adding 0.5% OMMT, which can be an indication that there is an adequate amount of nanoparticles that can produce an increasing on the resistance to chemical degradation in the presence of CO₂. However, in general, the results indicate an improvement on mechanical properties with the addition of nanoparticles, compared with the cement paste without addition of nanoparticles. Among all types and concentrations of nanoparticles studied, the best results in terms of density and resistance to degradation by CO₂ was obtained for the content of 0.5% OMMT.

Key-Words: cement, nanoparticles, carbon dioxide.

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global e a decorrente mudança do clima, devido à emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, são um dos maiores problemas que atraem muita atenção nos dias atuais. Dentre as mudanças ocorridas no clima, amplamente relatadas, destacam-se o aumento do nível médio dos mares, fenômenos de desertificação e calamidades naturais (enchentes, furacões, ciclones) e acréscimos de temperatura (Gasda *et al.*, 2004). Entre os gases de efeito estufa, o CO₂, o CH₄ e o N₂O são os mais importantes.

De acordo com os dados do IPCC (2014), a concentração global de dióxido de carbono se elevou de 280 ppm, estimados em uma época pré-industrial, para 390 ppm em 2011. Este acréscimo excedeu a faixa natural dos últimos 650.000 anos, que variou de 180 a 330 ppm, sendo que de 1995 a 2005 se elevou a uma taxa de 1,9 ppm/ano. Atualmente, o nível de emissões anuais de CO₂ encontra-se em torno de 35 bilhões de toneladas (Gt) (IEA, 2015), chegando à uma concentração de 402 ppm em 2016 (NOAA, 2016). Enquanto a maior parte das emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis (75 % das emissões globais de CO₂) provém dos países industrializados, as emissões decorrentes das mudanças no uso da terra (25 % das emissões globais de CO₂) têm como seus maiores responsáveis os países em desenvolvimento.

Por ser difícil alterar a matriz energética mundial em curto prazo, a aplicação de tecnologias para mitigação de gases de efeito estufa é uma alternativa importante em médio prazo. Dentre as opções de minimizar a concentração do gás carbônico na atmosfera, destaca-se a tecnologia de armazenamento geológico de carbono (*Carbon Capture and Storage - CCS*) (Bachu, 2000; Cailly *et al.*, 2005; IPCC, 2013). O CCS consiste na captura e separação do CO₂ nas fontes emissoras estacionárias antes de sua emissão para a atmosfera, seguido do transporte por meio de dutos e

injeção em formações geológicas, tais como campos de exploração de óleo e gás depletados, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas. O CO₂ é injetado no estado supercrítico (pressão maior que 7,38 MPa e temperatura superior a 31 °C) sendo que para possibilitar o armazenamento de grandes quantidades e permanecer neste estado, as profundidades devem ser superiores à 800 m (Bachu, 2000; Cunha e Santarosa, 2006; Gozalpour *et al.*, 2005).

Apesar do CO₂ ser injetado em formações geológicas há várias décadas para vários fins, incluindo a recuperação avançada de petróleo (*EOR- Enhanced Oil Recovery*), o armazenamento do CO₂ por longo prazo é uma tecnologia relativamente nova. O sucesso do uso CCS depende, entre outros fatores, da segurança do confinamento do CO₂ nos reservatórios, uma vez que fugas de CO₂ podem contaminar os lençóis freáticos e quando atinge a superfície pode ter um efeito adverso sobre a vegetação, o ambiente, os animais e as pessoas (Zhang e Bachu, 2011).

Esta fuga não vem apenas das rachaduras/fraturas da rocha selo, mas também pode ocorrer através das falhas dos materiais dos poços devido à degradação ou corrosão por CO₂. Entre esses materiais, destaca-se a pasta de cimento que é utilizada no isolamento do poço entre o tubo de aço de revestimento e a perfuração nas formações rochosas, a qual deve assegurar a integridade estrutural do poço e das formações durante a exploração dos hidrocarbonetos, a injeção do CO₂ e o armazenamento por longos períodos de tempo (Cailly *et al.*, 2005). Além do isolamento, a pasta de cimento também é utilizada na operação de abandono de um poço quando este é lacrado com um plugue, procedimento este conhecido como tamponamento (Duguid *et al.*, 2005).

Vários estudos têm mostrado que a pasta de cimento empregada usualmente em poços pode sofrer alterações químicas em ambientes ricos em CO₂, devido às reações de alguns de seus componentes com o ácido carbônico, as quais afetam as propriedades comprometendo assim a integridade do poço e a segurança do armazenamento (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Connell *et al.*, 2015; Dalla Vecchia, 2009; Hastenpflug, 2012; Kutchko *et al.*, 2007; 2008; Moraes, 2012; Zhang *et al.*,

2014; Yin *et al.*, 2015). A formação do ácido carbônico ocorre quando o CO₂ se dissolve na água que é proveniente das formações geológicas.

No caso de armazenamento geológico de carbono, como a integridade do poço tem que ser mantida por um período muito superior ao tempo usual de exploração de um campo de petróleo, a conservação das propriedades dos materiais utilizados na construção de poços por longos períodos de tempo passa a ser um fator de grande importância para o uso desta tecnologia, possibilitando que esta seja uma alternativa viável e segura para a redução dos problemas relacionados ao aquecimento global.

Com base neste cenário, investigações têm sido realizadas na busca de soluções para corrigir falhas e prevenir ou minimizar a degradação da pasta de cimento quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008; Hastenpflug, 2012; Santra e Sweatman, 2011).

Por outro lado, o avanço nas pesquisas em nanotecnologia tem contribuído para a melhoria do desempenho de materiais cimentícios. Por exemplo, o emprego de nanopartículas para modificação de pastas de cimento tem gerado grande interesse de pesquisadores da área por produzir materiais com novas funcionalidades ou alterar propriedades. Dentre as propriedades afetadas destacam-se a resistência mecânica, permeabilidade, porosidade, durabilidade, retração, autocontrole de fissuras e aderência com aço, além de poderem acelerar a hidratação e melhorar as propriedades mecânicas iniciais em pastas de cimento (Hanus e Haris, 2013; Hosseini *et al.*, 2014; Kawashima *et al.*, 2013; Mangadlao *et al.*, 2015; Sanchez e Sobolev, 2010). Contudo, estudos envolvendo a adição de nanopartículas em pastas de cimento para poços de petróleo são escassos na literatura.

Neste contexto é que se insere o presente trabalho, o qual visa investigar a influência da incorporação de nanopartículas de sílica e argila na degradação da pasta de cimento classe G empregada na completação e abandono de poços de petróleo, em meios contendo CO₂ a alta pressão e temperatura. Presume-se que a adição de nanopartículas tem potencial de diminuir a porosidade e vazios capilares,

o que reduz a difusão da solução ácida para o interior da matriz, mantendo assim propriedades como resistência mecânica e a durabilidade da pasta de cimento quando exposta a ambientes ricos em CO_2 .

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de nanopartículas nas propriedades mecânicas e na estrutura da pasta de cimento classe G empregada na cimentação e abandono de poços de petróleo, quando submetida ao processo de degradação em meio ácido produzido por CO₂ a alta pressão e temperatura (*HPTP – High Pressure and High Temperature*), na presença de água.

2.1. Objetivos Específicos

- Estudar o processo de degradação da pasta de cimento (classe G) aditivada com nanopartículas (argila e sílica) com diferentes teores (0,5, 1 e 2 %), quando submetida a diferentes meios reacionais (CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂), simulando a pressão de poços com profundidade de aproximadamente 1500 m (15 MPa e 90 °C);
- Avaliar ao longo do tempo a evolução do processo de degradação da pasta de cimento com adição de nanossílica e nanopartículas de argila organofílica (OMMT), em meios ricos de CO₂;
- Determinar a influência das diferentes adições de partículas nanométricas (tipo e teor) na resistência à compressão da pasta de cimento e na microdureza das diferentes zonas alteradas quimicamente dos corpos de prova;
- Caracterizar as alterações microestruturais e/ou químicas da pasta de cimento, após os ensaios de degradação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a revisão da literatura abordando conteúdos e temas fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, incluindo conceitos sobre armazenamento geológico de carbono, integridade da pasta de cimento empregada na construção de poços para este fim e ainda a incorporação de nanopartículas na mistura da pasta de cimento visando melhorias nas propriedades reológicas e mecânicas.

3.1. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)

Embora o CO₂ tenha um papel vital no meio ambiente, a alta concentração de CO₂ na atmosfera, proveniente das atividades industriais, pode intensificar o efeito estufa, que leva ao aquecimento global do planeta, com consequências que podem ser devastadoras (IPCC, 2005).

O gás carbônico altera o seu estado físico em função da pressão e temperatura, conforme ilustra a Figura 3.1. Nas condições normais de temperatura e pressão o CO₂ é um gás e em baixas temperaturas o CO₂ é sólido, popularmente conhecido como gelo seco. Abaixo de 5,1 atm (0,52 MPa) ele não possui estado líquido, passando direto de gás para sólido, sendo sua temperatura de sublimação igual a -78,51 °C a 1 atm (0,1 MPa).

Algumas características merecem destaque, tais como, por exemplo, se durante o aquecimento, a pressão for menor que 0,52 MPa o sólido irá sublimar. Na faixa de temperatura entre -56,4 °C e 31,1 °C (entre a temperatura do ponto triplo e crítico), o CO₂ pode se transformar de vapor para líquido pela sua compressão até a pressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido.

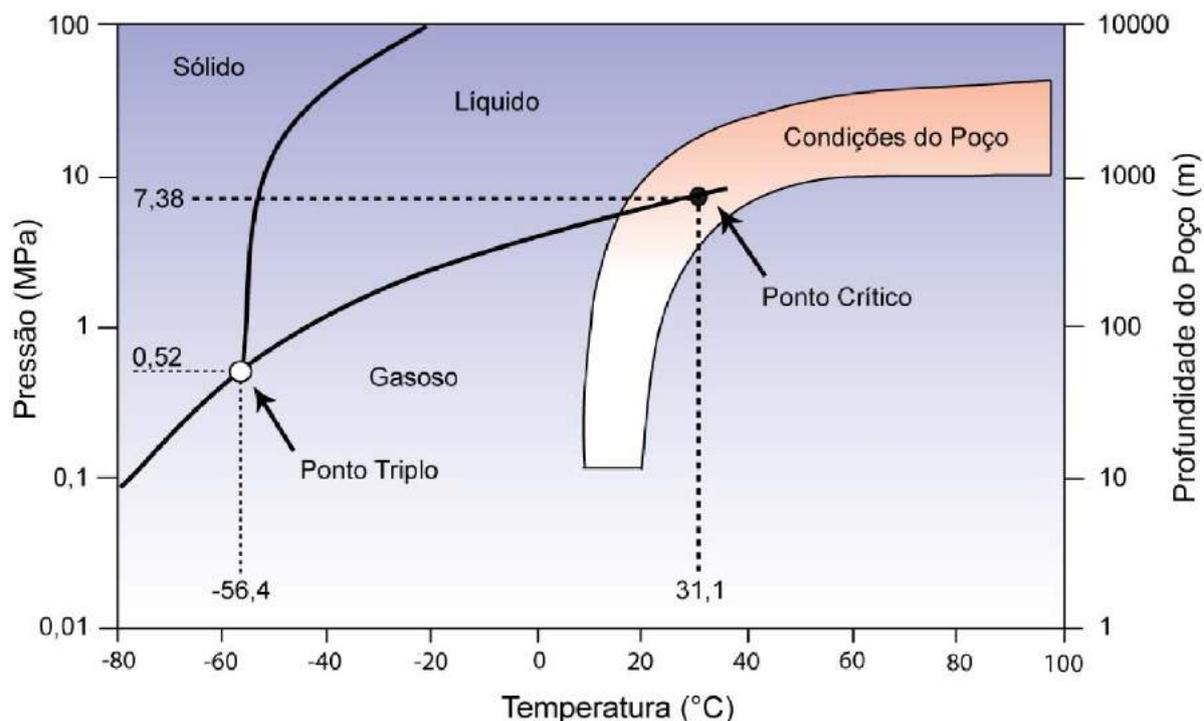


Figura 3.1 – Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de van der Meer (2005).

O estado supercrítico do CO₂ ocorre quando ele se encontrar em temperaturas e pressões maiores que 31,1 °C e 7,38 MPa (temperatura e pressão do ponto crítico), respectivamente. Nesta condição, o CO₂ apresenta características tanto de líquido quanto de vapor, de maneira que não é possível fazer tal distinção de fases. Torna-se um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua massa específica pode ser maior que a massa específica da água no estado líquido (IPCC, 2005).

Nas mudanças de fase ocorridas através das fronteiras sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás o calor é liberado ou absorvido. Contudo, as mudanças de fase que ocorrem da condição supercrítica para a líquida ou da supercrítica para gás não necessitam absorver ou trocar calor. Esta característica é de suma importância, pois se torna desnecessário manipular o calor associado nas mudanças de fase de líquido-gás que ocorre durante o processo de compressão (IPCC 2005; van der Meer, 2005).

No estado supercrítico, propriedades como viscosidade e massa específica também variam em função da temperatura e pressão (van der Meer, 2005). Em

condições comuns de poços – temperatura e pressão superiores a 30 °C e 8 MPa, respectivamente – a massa específica do CO₂ pode variar entre 600 e 800 kg/m³, conforme a Figura 3.2 (Bachu, 2000).

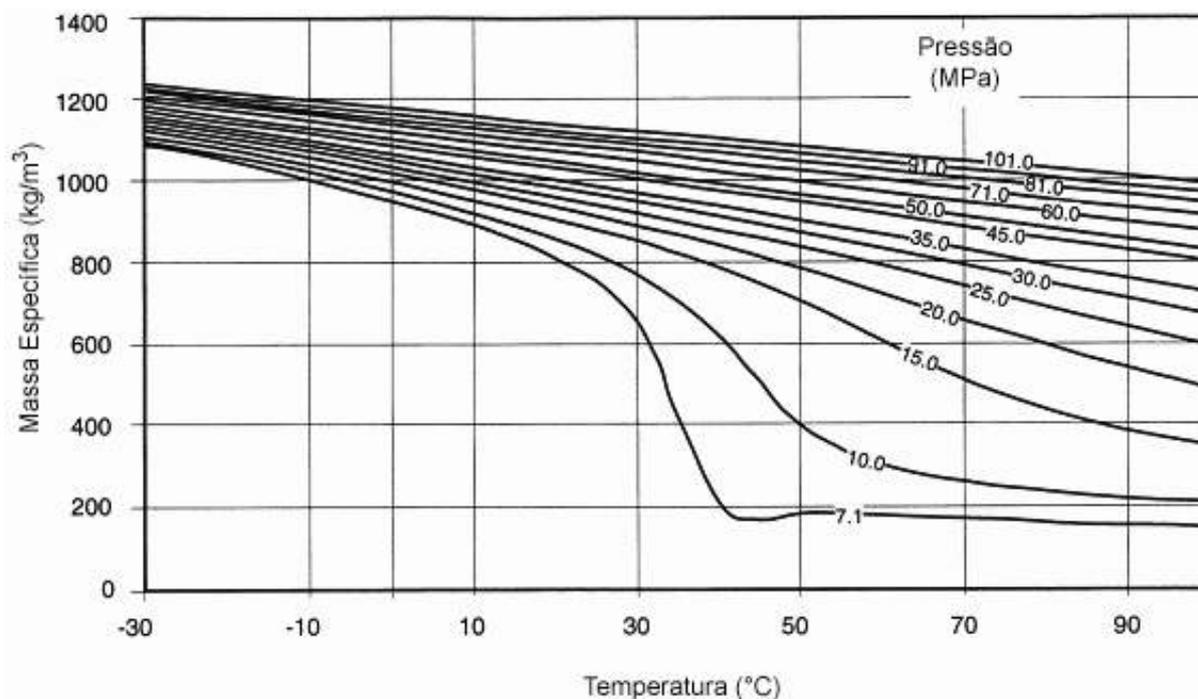


Figura 3.2 – Massa específica do CO₂ em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu (2000).

A temperatura e a pressão de um reservatório variam de acordo com um gradiente médio de 30 °C/km e de 10 MPa/km, respectivamente. Dessa forma, o estado físico do CO₂ armazenado em formações geológicas dependerá da profundidade do reservatório. A profundidade média dos reservatórios no mundo é de aproximadamente 1500 m e cerca de 80 % destes reservatórios estão em profundidades maiores que 800 m (van der Meer, 2005). Assim, no armazenamento geológico o CO₂ se encontra em estado supercrítico (Figura 3.1). Em profundidades menores o CO₂ estará em estado gasoso, cuja sua massa específica é baixa para que seja possível armazenar grandes quantidades, tornando a operação economicamente inviável (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; van der Meer, 2005).

As formações rochosas não são compostas apenas de minerais. Em geral, as rochas reservatórios que possuem alta porosidade e permeabilidade, são inundadas/preenchidas por água, denominadas de aquíferos. Dessa forma, uma vez

injetado o CO₂ em um reservatório, ele será dissolvido pela água de formação. A quantidade de CO₂ dissolvido na fase aquosa depende da temperatura, da pressão e da salinidade do meio. A dissolução do CO₂ no meio aquoso promove a formação do ácido carbônico (H₂CO₃), o qual se dissocia em íons H⁺ e bicarbonato (HCO₃⁻) reduzindo o pH do sistema, sendo que os íons bicarbonato podem ainda se dissociar, formando mais íons H⁺ e íons carbonato (CO₃²⁻), reduzindo ainda mais o pH (IPCC, 2005; Kutchko *et al.*, 2007). Estas reações químicas estão descritas abaixo (Equações 3.1 a 3.4).



A solubilidade do CO₂ na água aumenta com a pressão e diminui com a temperatura do meio. De acordo com as reações anteriores, a quantidade de CO₂ dissolvido na água de formação exerce grande influência no equilíbrio químico do sistema, alterando a concentração dos íons envolvidos no processo de dissolução e, conseqüentemente o pH (van der Meer, 2005).

Assim, uma vez injetado, o CO₂ é capaz de reagir com o meio geológico em diferentes aspectos, desde reações com as rochas da formação até a degradação de materiais empregados na construção de poços, o que será abordado no item 3.6.

3.2. Armazenamento Geológico de Carbono

O conceito de Captura e Sequestro de Carbono (CCS) foi introduzido pela primeira vez em 1977, quando se verificou que o dióxido de carbono (CO₂), emitido a partir de uma central energética de carvão, poderia ser capturado e injetado em formações geológicas adequadas (Marchetti, 1977). O CCS consiste basicamente

na separação e captura do CO₂ nas fontes emissoras estacionárias antes de sua emissão para a atmosfera, seguida de transporte para o local de armazenamento e, posteriormente a injeção nas formações geológicas, nas quais deverá permanecer armazenado por um longo período de tempo (centenas ou milhares de anos) (Cailly *et al.*, 2005). Estas etapas são brevemente descritas a seguir.

- Captura do CO₂: A grande maioria dos processos industriais tem como um dos principais resíduos o CO₂ que é emitido para atmosfera, tais como exploração de petróleo e gás, indústrias de produção de cimento, usinas termoelétricas a carvão e gás para produção de energia elétrica, refinarias, entre outras. A captura do CO₂ na própria fonte emissora, antes deste ser lançado ao ambiente, é fundamental e pode contribuir na redução das emissões. A captura de CO₂ pode ocorrer por três formas e processos diferentes: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. Estudos econômicos mostram que esta é a etapa mais cara, envolvendo elevado consumo energia (Neves e Mustafa, 2009).

- Transporte do CO₂: Em geral, a fonte emissora do CO₂ não se encontra próxima ao local onde ocorrerá o armazenamento, deste modo, torna-se necessária a etapa de transporte do CO₂. Existem diferentes formas de realizar o transporte: por meio de tubulações, denominados de carבודutos, de caminhões ou ainda de navios, entre outros.

- Armazenamento do CO₂: O objetivo principal do armazenamento geológico é isolar o CO₂ da atmosfera por um período de tempo muito longo. Entre as possíveis alternativas de armazenamento geológico, destacam-se os campos ativos e depletados de óleo e gás, camadas profundas de carvão e aquíferos salinos (Bentham e Kirby, 2005; Gozalpour *et al.*, 2005; IPCC, 2005; Shi e Durucan, 2005; van der Meer, 2005; Wildenborg e Lokhorst, 2005). Na Figura 3.3 são mostradas algumas dessas opções de armazenamento de carbono.

A injeção de grandes quantidades de CO₂ em reservatórios tem sido usada pela indústria de petróleo, inclusive no Brasil, para recuperação avançada de óleo ou gás por meio de injeção de CO₂ (CO₂ – EOR e ECBM, do inglês *Enhanced Oil*

Recovery e Enhanced Coalbed Methane, respectivamente) há vários anos (Cunha e Santarosa, 2006).

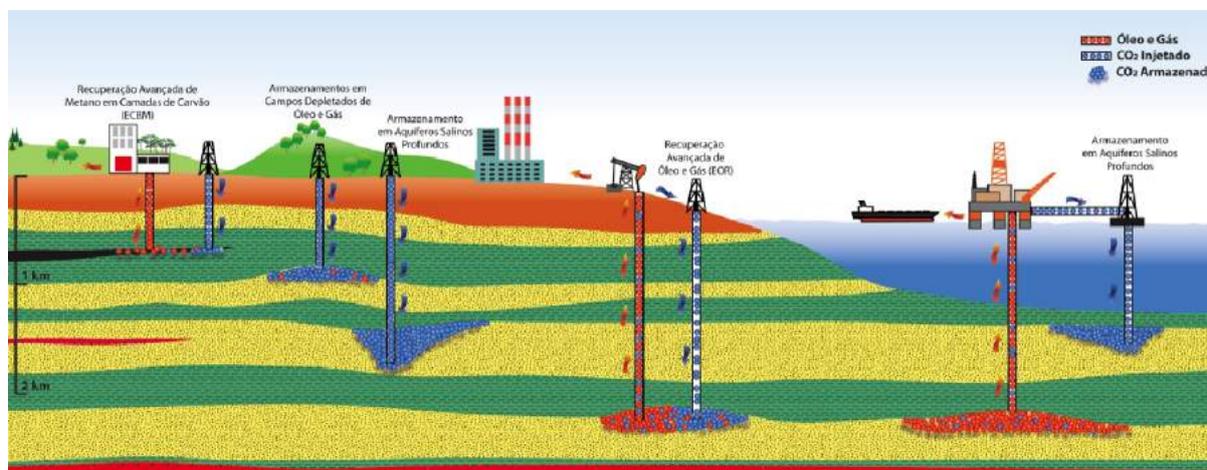


Figura 3.3 – Possíveis formas de armazenamento geológico de carbono. Fonte: Machado *et al.* (2009).

A injeção de CO_2 visa recuperar uma quantidade maior de hidrocarbonetos dos reservatórios por meio da diminuição da viscosidade do óleo. Porém, somente nos últimos 20 anos, o armazenamento geológico de carbono ganhou espaço nas linhas de pesquisa teórico/prática, e revelou ser uma alternativa promissora de redução das emissões de CO_2 . Desta forma, as plantas de prospecção que adotam a técnica de EOR têm sido vistas como veículo para implantação antecipada de CCS se o CO_2 utilizado for capturado de fontes antropogênicas. Devido ao elevado custo das unidades de captura e de transporte de CO_2 , esta operação poderia constituir um meio importante de compensar parte do investimento em infraestrutura. Desta forma, a operação de CO_2 – EOR pode aliar, em alguns casos, objetivos econômicos e ambientais (Bachu, 2000).

Adicionalmente, o conteúdo de CO_2 presente nas correntes de gás natural no Pré-Sal da costa brasileira é superior a outros campos petrolíferos. Para evitar que todo esse gás seja emitido para a atmosfera, uma solução possível é a reinjeção do CO_2 nos próprios reservatórios a qual já está sendo aplicada no campo de Lula, na bacia de Santos (fonte: PETROBRAS, 2015).

Contudo, pontos fundamentais precisam ser abordados para garantir a eficácia do armazenamento geológico de CO₂ por meio da operação de EOR, resultando de fato na redução das emissões globais, como por exemplo: os efeitos produzidos pelo CO₂ injetado no reservatório e nos materiais utilizados na construção de poços (pasta de cimento e aço) em longo prazo (Bachu, 2000), pois assim como no CCS, na operação de EOR, o CO₂ deve estar em estado supercrítico, para aumentar a taxa de extração de óleo.

3.3. Poços de Petróleo Para Injeção de CO₂ e Integridade

Para realizar a injeção de CO₂ em sítios de armazenamento geológico é necessário fazer uso de poços, existentes ou não, para alcançar as formações geológicas, nas quais o CO₂ será armazenado, sendo que poços abandonados/antigos também podem ser usados.

A perfuração de um poço é realizada principalmente com o uso de uma broca rotativa refrigerada que destrói a formação rochosa. A refrigeração é realizada por meio de um fluxo contínuo de fluido de perfuração (bentonita), também conhecido como lama, o qual é bombeado pelo interior da broca, removendo a rocha cortada e trazendo-a para a superfície (Lécolier *et al.*, 2007; Méducin *et al.*, 2001).

Quando perfurada uma seção do poço, remove-se a broca sem a remoção da lama de perfuração, pois a mesma garante a sustentação da formação rochosa, evitando que suas paredes desmoronem antes da conclusão do processo de cimentação do poço. Após, um tubo de revestimento de aço é colocado no seu interior, e em seguida, realiza-se o bombeamento da pasta de cimento fresca (cimento, água e aditivos) para o fundo do poço por dentro do tubo de revestimento e então, o fluxo de pasta de cimento sobe por diferença de pressão no espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede do poço formando a bainha (Lécolier *et al.*, 2007; Méducin *et al.*, 2001; Shirshova e Bismarck, 2012), como mostra a Figura 3.4.

A etapa de cimentação é a operação mais importante no desenvolvimento de um poço de óleo ou gás, pois o isolamento produzido pelo anel de cimento (bainha)

deve assegurar a integridade do poço (quanto a vazamentos e solicitações mecânicas) e das formações durante os períodos de exploração ou injeção de CO₂, assim como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly *et al.*, 2005; Lécolier *et al.*, 2007; Le Saoût *et al.*, 2006; Lyons, 1996; Mangadlao *et al.*, 2015).

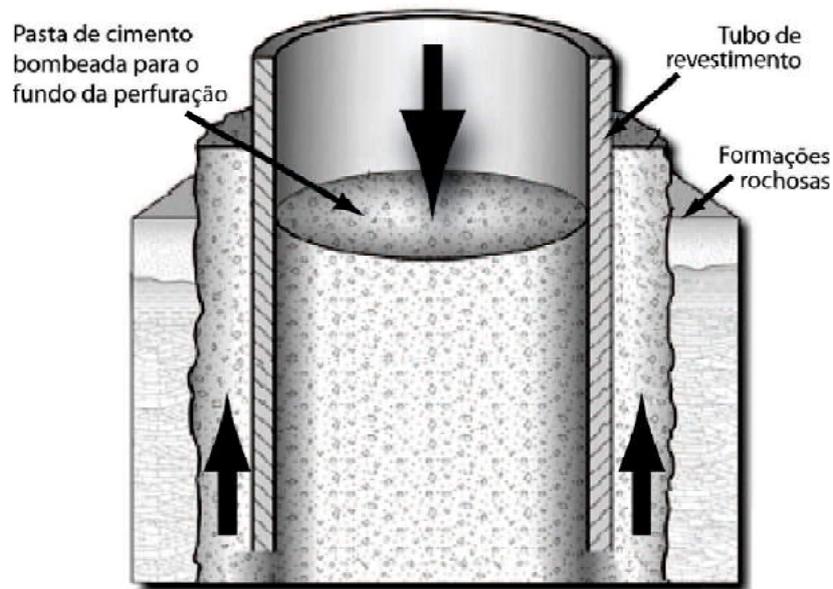


Figura 3.4 – Processo de cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Gasda *et al.* (2004).

Contudo, a pasta de cimento não se limita apenas ao isolamento, tendo outros objetivos importantes, como:

- Proteger o tubo de revestimento da corrosão causada pela água e/ou gás da formação;
- Promover o suporte mecânico do revestimento e demais equipamentos que constituem o poço;
- Proteger a sapata do revestimento contra impacto durante a perfuração da próxima fase;
- Evitar movimentação de fluidos entre zonas diferentes;

- Fechar zonas de grandes vazios ou zonas de perda de circulação;
- Tamponamento em caso de abandono de poço.

A construção de um poço é realizada em várias etapas, sendo que cada etapa posterior é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, posicionamento de um tubo de menor diâmetro da superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Ao término das atividades no poço, por motivos econômicos ou outros, o mesmo deve ser selado permanentemente (procedimento conhecido como tamponamento), por uma escala de tempo geológica satisfatória, para prevenir qualquer vazamento de fluidos da formação para a superfície, bem como acidentes (Duguid, 2009; Lécolier *et al.*, 2007). Nesta operação são utilizados plugues de cimento. No caso de armazenamento do CO₂, a qualidade do tamponamento é de suma importância, pois não deve deixar que o CO₂ injetado escape através do poço para a atmosfera, devendo permanecer durante um longo período de tempo (Lécolier *et al.*, 2007).

A região do poço é considerada como uma das mais vulneráveis à possíveis vazamentos, e se o CO₂ vazar da formação na qual foi injetado e atingir a atmosfera, os benefícios que seriam obtidos com a mitigação do CO₂ atmosférico serão obviamente diminuídos (Gasda *et al.*, 2004). A integridade de um poço em longo prazo em ambientes ricos em CO₂ está relacionada às propriedades dos materiais empregados em sua construção, às condições do reservatório, pressão de injeção de CO₂, pressão da formação e gradientes geotérmicos ao longo de toda a extensão da perfuração (Crow *et al.*, 2009). Assim, deve-se assegurar a integridade dos materiais empregados na construção de poços, durante a fase de injeção e, posteriormente no armazenamento do CO₂.

A Figura 3.5 apresenta as possíveis formas de fuga do CO₂ na região do poço, que são: através do tubo de revestimento como resultado da corrosão (a), através dos poros do cimento como resultado da degradação da pasta de cimento (b), entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento (c), através de fraturas na pasta de cimento (d), entre o plugue de tamponamento e o tubo de revestimento (e), e entre a pasta de cimento e a formação rochosa (f).

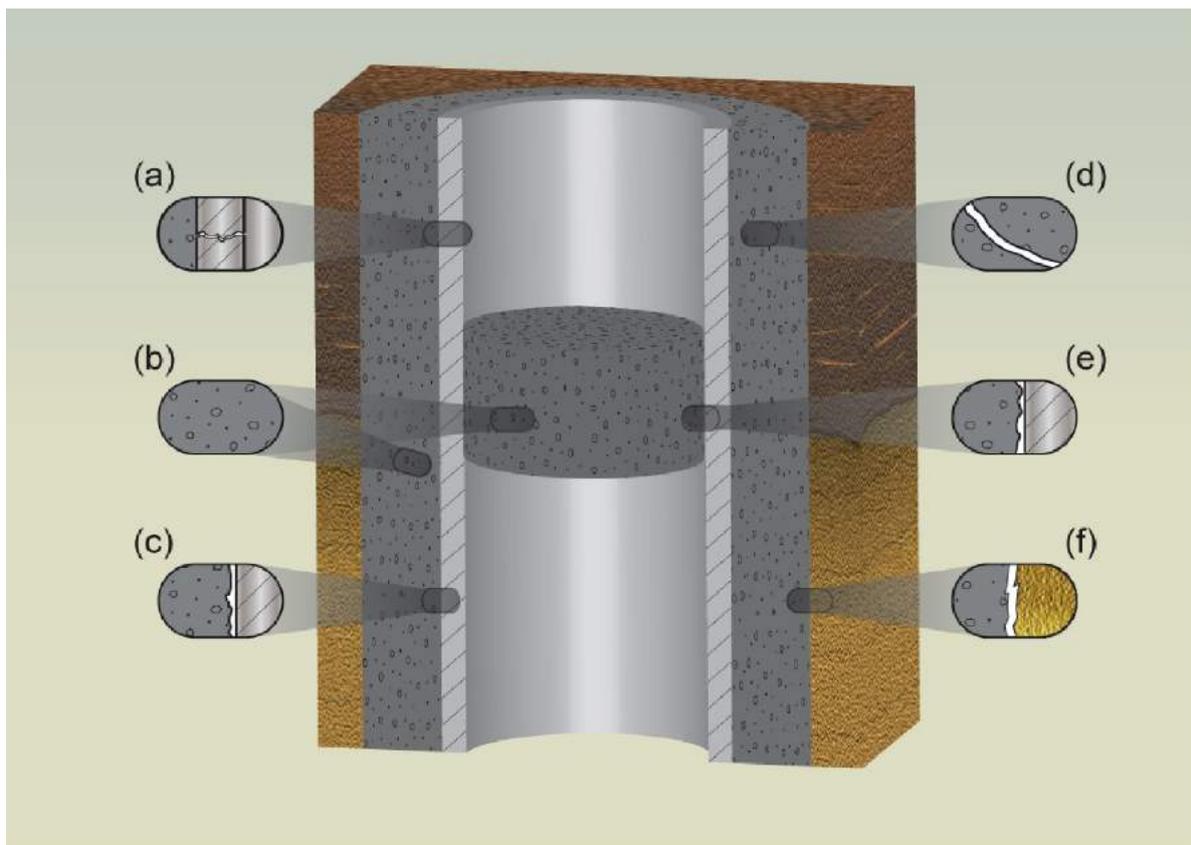


Figura 3.5 – Possíveis formas de vazamento de CO₂ na região do poço. Corrosão do tubo de revestimento (a); através dos poros da pasta de cimento (degradação) (b); entre o tubo e a pasta de cimento (c) e (e); fissuras na pasta de cimento (d); interface entre cimento e rocha (f). Adaptado de Gasda *et al.* (2004).

A permeabilidade da pasta de cimento endurecida, bem como a integridade da interface formação rochosa e bainha de cimento determinarão a possibilidade ou não de fuga do CO₂ através do poço. Sistemas baseados em cimento Portland são utilizados para o isolamento do poço e sabe-se que a pasta deste tipo de cimento é quimicamente instável em meios ricos em CO₂ na presença de água, devido à formação de ácido carbônico (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007, Contraires *et al.*, 2009; Yin *et al.*, 2015).

3.4. Tipos de Cimentos Portland Empregados em Poços de Petróleo e Propriedades

O cimento Portland é composto basicamente por óxidos, sendo que os quatro principais compostos cristalinos são o silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), fase mais

abundante no cimento conhecida como alita e representada por C_3S ; o silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), conhecido como belita e representado por C_2S ; o aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$), conhecido também por celita e representado por C_3A ; e o ferro aluminato tetracálcio ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), representado por C_4AF e conhecido por ferrita (Kutchko *et al.*, 2007; Mehta e Monteiro, 2008). Os cimentos utilizados em poços de petróleo são particularmente ricos em fases de silicatos (Lécolier *et al.*, 2007).

Os materiais, testes e procedimentos em Engenharia de Petróleo são regulamentados pelas normas API (*American Petroleum Institute*). Segundo a API especificação 10A (2002) existem oito classes de cimento (de A a H) que podem ser empregados na construção de poços de petróleo, sendo selecionada a classe apropriada de acordo com a profundidade, temperatura e pressão de trabalho.

- Classe A: Cimento comum para uso em poços até 2000 m com temperaturas inferiores a 75 °C.
- Classe B: Usado até 2000 m e temperaturas abaixo de 75 °C. Possui baixa resistência aos sulfatos.
- Classe C: Para poços com até 2000 m quando uma alta resistência antecipada é requerida. Resiste aos sulfatos.
- Classe D: Para uso entre 2000 m e 3500 m e temperaturas até 110 °C. Sua resistência às pressões e sulfatos é elevada.
- Classe E: Previsto para uso entre 2000 m e 4600 m em temperaturas de até 110 °C. Próprio para altas pressões e temperaturas. Com resistência regular e alta aos sulfatos.
- Classe F: Adequado para poços de 3500 m a 5300 m com temperaturas e pressões extremamente elevadas. Disponíveis com resistência regular e alta aos sulfatos.

- Classes G e H: Cimentos básicos para poços de até 2700 m em estado natural e, se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega, podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões. Disponíveis com resistência moderada e alta aos sulfatos.

As classes de cimento G e H (ambas compostas de cimento Portland) são as mais utilizadas para cimentação de poços de petróleo e ambas apresentam a mesma faixa de composição química, diferenciando-se entre si quanto ao tamanho das partículas, as quais no cimento classe H são maiores, implicando em uma velocidade de hidratação menor. As fases de aluminato destas classes estão, principalmente, sob a forma de ferro aluminato tetracálcico, com baixo teor de aluminato tricálcico, além de serem particularmente ricos em silicatos. O conteúdo de aluminato tricálcico nestes cimentos determina as categorias de resistência ao sulfato, variando entre moderada e alta resistência ao sulfato (Nelson, 1990).

Atualmente no Brasil, a indústria do petróleo utiliza dois tipos de cimento similares ao cimento classe G da API, classificados como CPP classe G de alta resistência ao sulfato e CPP classe especial de moderada resistência ao sulfato (NBR 9831:2006).

3.5. Processos de Hidratação e Cura dos Cimentos Portland para Poços

Uma vez realizada a mistura do cimento Portland com água, é desencadeada uma reação de dissolução que gera cálcio, íons de silicato e aluminato, entre outros. Decorridas algumas horas, novos produtos denominados hidratados precipitam, dos quais se destacam o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). O C-S-H tem sua notação efetuada por meio de hífen para denotar incerteza estequiométrica, uma de suas fórmulas químicas é $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e, o hidróxido de cálcio também é conhecido por portlandita (Kutchko *et al.*, 2007; Mehta e Monteiro, 2008). A ligação primária do material é função do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o qual é um material semicristalino e compreende cerca de 70 % em massa do cimento hidratado e este representa a fase mais significativa na determinação das propriedades da pasta de cimento. O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) é cristalino e compreende aproximadamente de 15 % a 20 % do cimento

hidratado (Kutchko *et al.*, 2007). Destacam-se ainda outros produtos oriundos do processo de hidratação do cimento como a etringita (Aft ou $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$), monossulfatos (originários dos aluminatos), hidrogranada e hidróxido de ferro.

A dinâmica do processo de hidratação do cimento Portland é complexa devido à heterogeneidade dos materiais que o compõem.

Segundo Taylor (1998), a partir da reação do grão anidro com a água se inicia o desenvolvimento da microestrutura da pasta, no qual ocorre a dissolução do C_3A , liberando íons álcalis (K^+ , Na^+) e SO_4^{2-} , verifica-se também a dissolução do sulfato de cálcio, o qual libera íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} e, ainda durante esta etapa tem início a dissolução do C_3S , C_4AF e C_3A , os quais liberam pequenas quantidades de íons de silicato, Ca^{2+} e OH^- na mistura. O C_3S , por possuir uma estrutura cristalina composta por numerosas ligações químicas diretamente com o átomo central, torna-se mais reativo que o C_2S , apresentando assim, uma taxa de hidratação maior, sendo ambos processos exotérmicos. Ao final destas reações iniciais, verifica-se a formação do C-S-H e etringita, formando uma camada sobre os grãos de cimento anidro, isolando-o da fase aquosa.

Formada a camada externa, inicia-se o período de dormência, no qual ocorre uma redução na taxa de hidratação devido à diminuição da velocidade da dissolução iônica, consequência da barreira formada pela camada, resultando em uma menor formação de hidratos durante esta etapa. À medida que a concentração de Ca^{2+} e OH^- aumenta, ocorre a precipitação e o crescimento do C-S-H até a ruptura da camada de gel, finalizando o período de dormência (Mehta e Monteiro, 2008; Taylor, 1998).

Na etapa posterior, ocorre um novo período de aceleração do processo de hidratação, sobretudo do C_3S , caracterizado pela formação do hidróxido de cálcio nos poros preenchidos de água, e de C-S-H, precipitado em torno dos grãos do cimento, iniciando-se também a reação do C_2S , resultando em uma grande quantidade de C-S-H e, conseqüentemente, diminuindo a concentração de Ca^{2+} . Observa-se ainda a dissolução completa do sulfato de cálcio e formação da

etringita. Durante este período ocorre o fenômeno da pega, que tem o seu final marcado pelo máximo calor liberado durante o processo de hidratação, no qual se verifica a aglomeração dos grãos hidratados, devido ao C-S-H externo precipitado na camada que recobre os grãos anidros (Taylor, 1998).

Após este período inicial, as reações tornam-se mais lentas, e a microestrutura formada pela aglutinação dos produtos hidratados e grãos anidros será responsável pelas propriedades mecânicas da pasta de cimento e, mesmo com o final do período de pega do cimento, a hidratação do C_3S e C_2S permanece. Verifica-se a formação de C-S-H, etringita e portlandita, sobretudo nos espaços vazios do grão de cimento, contudo em quantidades e em velocidades menores se comparadas às etapas anteriores, devido ao processo de dissolução/precipitação e da difusão de íons na solução (Taylor, 1998).

Conforme a reação de hidratação evolui, ocorre a redução da porosidade devido a uma quantidade maior de material anidro ser convertida em hidratos, ou seja, o produto da reação completa do silicato tricálcico combinado com a água preenche gradativamente os espaços anteriormente ocupados pelo excesso de água da mistura (Taylor, 1998; Lécolier *et al.*, 2007).

Segundo Mehta e Monteiro (2008), o volume total da pasta de cimento é igual à soma dos volumes de água e de cimento anidro. Quando 100 % hidratada, a pasta de cimento endurecida possui o dobro do volume do cimento anidro e o excesso de água resulta em poros na matriz.

No modelo de Powers (Figura 3.6) são apresentadas diferentes formulações de pastas, variando-se a relação água cimento (a/c), no qual se pode estimar a porosidade de uma pasta de cimento após o completo processo de hidratação. Porém, a relação água/cimento (a/c) geralmente é dada em função da massa dos materiais, tornando-se necessário o conhecimento da massa específica do cimento, que para a criação do modelo foi de $3,14 \text{ g/cm}^3$.

Segundo o modelo de Powers, a pasta de cimento que possuir a maior quantidade de água, apresentará maior espaço total. Considerando que o volume

de cimento é igual para todas as formulações, após o processo de hidratação completo das pastas, todas estas apresentarão a mesma quantidade de produtos hidratados. Logo, a pasta com maior espaço total (mais água) apresentará um volume maior de vazios. Ainda, segundo o modelo, uma pasta com relação a/c de 0,32 não apresentaria vazios capilares.

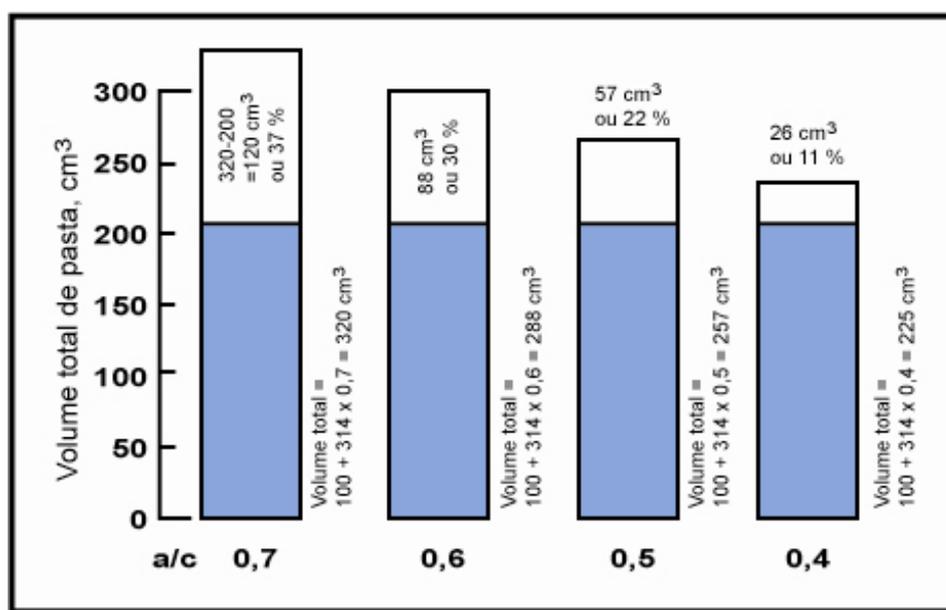


Figura 3.6 – Modelo de Powers para porosidade da pasta de cimento em função da relação a/c, considerando 100 cm^3 de cimento e 100 % de hidratação. Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

Contudo, as taxas de hidratação podem ser alteradas com o uso de aditivos, sejam eles de origem mineral ou sintéticos, incluídos durante a mistura do cimento com a água.

3.5.1. Efeito das Adições Mineraiis no Processo de Hidratação

Segundo Mehta e Monteiro (2008), a inclusão de determinados minerais durante o processo de mistura de argamassas apresenta grandes benefícios à matriz cimentícia, os quais estão diretamente associados ao aumento da resistência à fissuração térmica, aumento da resistência à compressão final e durabilidade diante de ambientes ácidos, uma vez que promovem o aumento da impermeabilidade do sistema.

Contudo, os minerais utilizados na adição apresentam características específicas, sendo classificados quanto à sua reação físico-química como filler, materiais pozolânicos ou materiais cimentantes. Este último caracteriza-se por não necessitar da presença do hidróxido de cálcio (portlandita) no cimento para formar produtos como C-S-H, sendo que a hidratação ocorre de forma lenta e a qualidade dos produtos formados não é ideal para utilização com fins estruturais.

Materiais do tipo filler também são finamente divididos, porém inertes quimicamente, sendo sua reação baseada no efeito físico de empacotamento, agindo como pontos de nucleação para a hidratação do cimento (Neville, 1997).

Dentre os três tipos de materiais, destacam-se os pozolânicos, também chamados de pozolanas, os quais são materiais silicosos ou silicoaluminosos, também finamente divididos assim como os demais e que, quando misturados ao cimento Portland e na presença de água, reagem com a portlandita e formam compostos com características aglomerantes. Segundo Mehta e Monteiro (2008), os materiais pozolânicos são divididos em dois grupos quanto à sua origem, natural ou artificial, sendo considerados naturais os materiais de origem vulcânica ou sedimentar e, artificiais os resultantes de tratamento térmico ou subprodutos industriais. São exemplos de materiais pozolânicos naturais as argilas e folhelhos calcinados, os vidros e as terras diatomáceas, já a cinza volante e, a sílica ativa e a escória de alto forno são exemplos de materiais artificiais.

Durante o processo de hidratação, todas as reações envolvendo o cimento Portland, a pozolana e a água são denominadas de atividades pozolânicas, as quais são iniciadas devido a instabilidade da reatividade, da sílica e da alumina com a portlandita, gerada no sistema, através da qual são geradas reações seguidas de endurecimento da matriz e aumento da resistência mecânica.

Dentre as modificações produzidas na pasta de cimento devido à adição de materiais pozolânicos, destacam-se as propriedades reológicas, micro e macroestruturais (Dal Molin *et al.*, 2005). Dentre as propriedades reológicas, a fluidez e trabalhabilidade são afetadas devido à inclusão de partículas pozolânicas, pois agem na aglutinação de produtos hidratados, aprisionando água, sendo que

quanto maior a superfície específica das partículas, maior a demanda por água para alcançar uma trabalhabilidade adequada. Assim, quanto maior o percentual da adição menor será a fluidez da pasta de cimento, considerando a manutenção da relação a/c (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 1997).

Considerando-se as modificações estruturais da matriz, a principal propriedade da pozolana é sua capacidade de reagir e se combinar com a portlandita, gerando produtos estáveis (C-S-H) com características aglutinadoras. Como resultado, verifica-se o aumento da massa específica, devido à eliminação ou redução dos vazios capilares, assim como a diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio. Esse aumento na densidade da matriz cimentícia aumenta as resistências à compressão, tração e abrasão, além de reduzir a permeabilidade (Dal Molin *et al.*, 2005).

Além disso, a pozolana contribui com a reação física na pasta de cimento (efeito fíler) e com o efeito de nucleação, aumentando a velocidade de hidratação das partículas de cimento nos primeiros dias de cura Mehta e Monteiro (2008).

3.5.2. Efeito dos Parâmetros de Cura Durante a Hidratação

Após realizar a mistura do cimento com a água de hidratação, a pasta de cimento é moldada e inicia-se o processo de cura. Kutchko *et al.* (2007) estudaram as características físicas e químicas da pasta de cimento classe H e constataram que estas sofrem mudanças significativas quando a pasta de cimento é curada a elevadas temperaturas e pressões se comparada com uma cura nas condições ambientes. Verificaram que durante o processo de cura, a temperatura influencia na dinâmica do processo de hidratação do cimento, pois ela altera o tamanho e a distribuição dos cristais de Ca(OH)_2 , o qual, segundo os autores, é um componente importante na manutenção do pH da água dos poros.

Grandes regiões contendo Ca(OH)_2 foram observadas no MEV, em cimentos curados a mais baixa temperatura (22 °C), ao contrário dos que foram curados com temperaturas mais altas (50 °C), sugerindo que a temperaturas mais elevadas houve uma menor quantidade deste componente. Ainda, a morfologia dos cristais

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi afetada, pois quanto maior a temperatura de cura, menor o tamanho dessas partículas, porém estas se encontram mais bem distribuídas na matriz (Kutchko *et al.*, 2007).

A pressão no processo de cura pode influenciar diretamente a porosidade na matriz da pasta de cimento. Nos trabalhos desenvolvidos por Dalla Vecchia (2009) e Moraes *et al.* (2011) foram observadas variações na distribuição da porosidade ao longo dos corpos de prova de forma cilíndrica, ambos com condições de cura semelhantes (pressão atmosférica e 60 °C). O topo propiciou uma maior facilidade para o avanço da frente de degradação devido à maior porosidade existente quando comparado com a base do corpo de prova. Esta heterogeneidade não foi observada por Barlet-Gouédard (2006), que em seu trabalho realizou a cura da pasta de cimento a 90 °C e 20,7 MPa por 72 h.

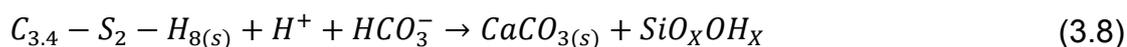
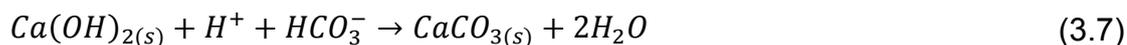
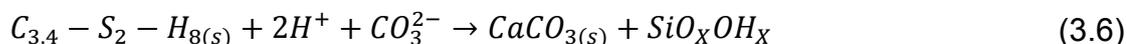
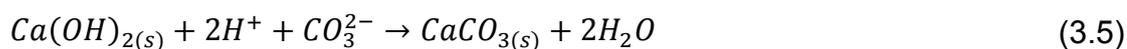
Le Saoût *et al.* (2006) avaliaram o efeito de duas condições de cura para a pasta de cimento classe G quando exposta durante o período de um ano a uma solução salina de 0,35 molar de NaCl. A primeira cura foi realizada em condição ambiente (20 °C e 0,1 MPa) e a segunda a 80 °C e 7 MPa, com período de cura igual para ambos os lotes de amostras, 30 dias. Os resultados para o primeiro lote apontaram microestrutura e mineralogia normais após o período de cura, composta por portlandita, etringita, monossulfatos e C-S-H, além de fases não hidratadas (C_3S e C_2S). Para o segundo conjunto de amostras, a etringita foi convertida em hidrogrossular. Esta transformação foi atribuída à temperatura de decomposição da etringita, que é em torno de 70 °C. Segundo os autores, a polimerização do C-S-H aumenta com a temperatura e pressão, o que eleva o grau de ligação entre as estruturas.

Em termos de aplicação prática, o estudo destas duas variáveis (temperatura e pressão) no processo de cura também é importante, pois alteram a reologia da pasta, e durante o processo de completação dos poços, uma alteração significativa da viscosidade pode ocasionar falhas no preenchimento do espaço anular, comprometendo a estrutura do poço (Scherer *et al.*, 2010).

3.6. Degradação da Pasta de Cimento Para Poços de Petróleo em Presença de CO₂

Em estudos similares, Barlet-Gouédert *et al.* (2007) e Kutchko *et al.* (2007, 2008) descrevem o mecanismo de degradação da pasta de cimento na presença de CO₂ supercrítico dissolvido em água. Como mencionado anteriormente, ao realizar-se a mistura do cimento com água obtém-se uma pasta que, depois de endurecida, é composta de produtos hidratados, sendo que os mais importantes no processo de degradação são o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

O processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO₂ ocorre basicamente em duas etapas. A primeira etapa consiste na carbonatação, na qual o CO₂ dissolvido na água de formação reage com o hidróxido de cálcio e com silicato de cálcio hidratado da pasta de cimento e os dissolve, produzindo uma região de alta porosidade e de propriedades mecânicas inferiores (zona de dissolução, Figura 3.7). Seguido a isto, ocorre a reação dos íons de cálcio com o CO₂ dissolvido em água, precipitando carbonato de cálcio (CaCO₃) nos poros da pasta de cimento, resultando em um material de baixa porosidade, alta dureza e boas propriedades mecânicas (região carbonatada, Figura 3.7). A seguir são apresentadas as reações químicas envolvidas nesta etapa (Equações 3.5 a 3.8).



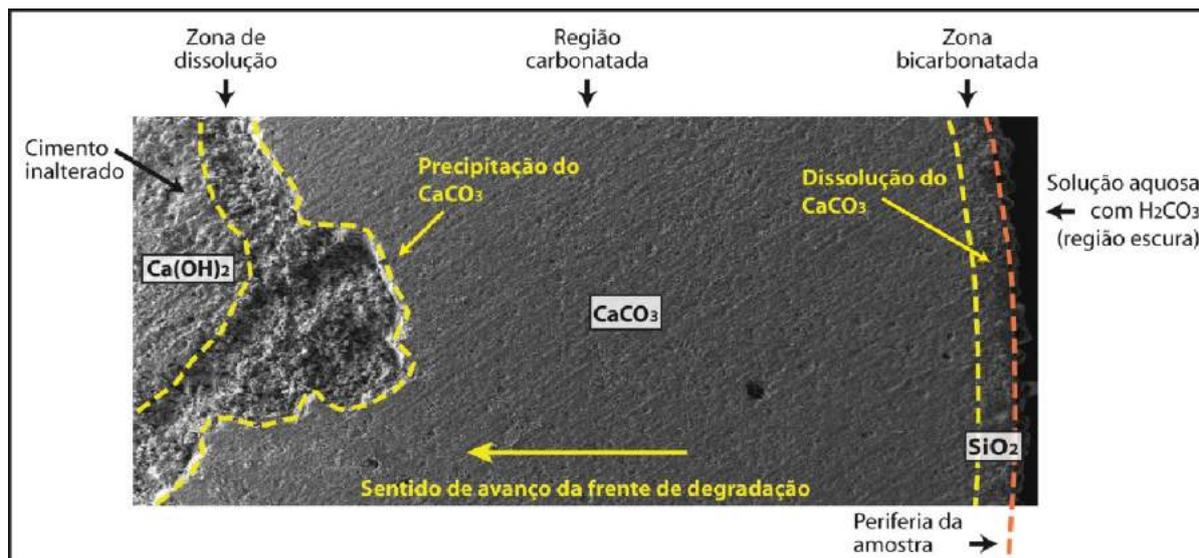
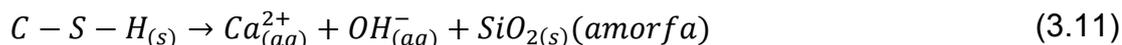
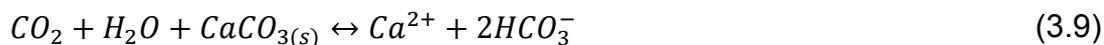


Figura 3.7 – Alterações microestruturais na pasta de cimento classe G após reações com CO₂.

Fonte: Dalla Vecchia (2009).

Segundo Duguid e Scherer (2010), a carbonatação não ocorre simultaneamente nas fases do cimento, sendo que o Ca(OH)_2 reage antes do C-S-H. Quando a pasta de cimento entra em contato com a solução, o pH tende a valores elevados, próximo de 12. Conforme ocorre a dissolução do CO₂, o pH da solução diminui, e abaixo de 10,5, o íon carbonato (CO_3^{2-}) é a espécie dominante, fazendo com que o carbonato de cálcio seja estável e precipite nos poros da pasta de cimento em diferentes morfologias (calcita, aragonita, vaterita). Contudo, esta etapa apresenta aspectos positivos, pois se as reações de degradação cessassem neste ponto, não representariam uma preocupação, isto porque o CaCO_3 é menos solúvel que o Ca(OH)_2 , fornecendo uma barreira para o ataque ácido, além de diminuir a permeabilidade da pasta de cimento. Entretanto, conforme o Ca(OH)_2 e outras fases alcalinas vão sendo consumidas, o pH da solução dos poros diminui e inicia-se a dissolução do carbonato de cálcio anteriormente precipitado. Esta é a segunda etapa do processo de degradação da pasta de cimento, conhecida como bicarbonatação. Este processo ocorre na região mais externa, ou seja, nas regiões em que a pasta de cimento está em contato direto com o meio saturado com CO₂. Como resultado da etapa de bicarbonatação, forma-se uma região composta basicamente por sílica gel amorfa, a qual possui alta porosidade, baixa dureza e baixas propriedades mecânicas, o que pode formar um caminho preferencial de migração do CO₂. As reações químicas envolvidas nesta etapa da degradação

(bicarbonatação) da pasta de cimento são representadas pelas reações a seguir (Equações 3.9 a 3.11).



A degradação da pasta de cimento tem sido observada principalmente em poços utilizados para injeção de CO₂ para durante operações de EOR (Carey *et al.*, 2007; Duguid *et al.*, 2014).

Carey *et al.* (2007) realizaram um estudo em testemunhos retirados de um poço da Unidade de Sacroc no Texas – EUA. Os testemunhos estudados pertencem a um poço perfurado em 1950 com 2131 m de profundidade para a exploração de petróleo e desde 1972 está sendo exposto ao CO₂ para a realização de recuperação avançada de óleo. O cimento utilizado para cimentação do poço foi um cimento equivalente ao API classe A. As amostras foram coletadas a uma profundidade de aproximadamente 2000 m, na região da rocha selo e indicam claramente que a pasta de cimento, após mais de 35 anos, sofreu degradação nos locais considerados críticos (interfaces cimento/tubo de revestimento e cimento/rocha). Segundo os autores, a degradação na interface cimento/tubo não foi tão acentuada, ocorrendo, principalmente a carbonatação de uma camada de 1 a 3 mm. Porém, na outra interface (cimento/rocha), a grande quantidade de material amorfo observado nas análises indica que o processo de degradação ocorreu de forma significativa com a formação de uma camada de cor alaranjada com espessura variando entre 1 e 10 mm. A Figura 3.8 apresenta um dos testemunhos extraídos do poço, na qual podem ser observados o tubo de revestimento, o cimento e a rocha selo bem como as camadas degradadas nas interfaces.



Figura 3.8 – Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas – EUA, espessura do anel de pasta de cimento de aproximadamente 50 mm. Adaptado de Carey *et al.* (2007).

Com base nos valores de profundidade de degradação apresentados pelos autores, sendo a espessura total da camada cimentada (espaço anular) de aproximadamente 50 mm, observa-se que na interface cimento/rocha o nível de degradação pode chegar a 20 %. Destaca-se ainda que estes valores são referentes a um testemunho retirado a aproximadamente 100 m acima do ponto de injeção, indicando que o CO₂ migrou através das interfaces uma distância considerável durante estes 30 anos. Contudo, devido à falta de dados referentes a outras regiões do poço, não se tem conhecimento do nível de degradação, se este avançou a ponto de comprometer o isolamento zonal do poço e permitir o vazamento do CO₂ para a atmosfera. Independentemente da manutenção da integridade do núcleo da pasta de cimento, nas interfaces ocorreu degradação devido ao meio permitindo a migração do CO₂ até este ponto.

Duguid *et al.* (2014) estudaram a integridade de um poço de 68 anos, sob o ponto de vista de riscos de vazamento visando seu uso para injeção de CO₂. O poço de produção é localizado no campo de Cranfield na região da Costa do Golfo, EUA, teve a construção concluída em 1945 e foi tamponado e abandonado em 1969. Em 2008, o poço foi reaberto e recompletado para estudos de injeção de CO₂ para EOR e CCS. Dos testemunhos retirados do poço, muitos mostraram que a pasta de cimento estava desconsolidada, como ilustra a Figura 3.9 (a,c). Este é o mais antigo poço que entrou em contato com CO₂ de que se têm dados, embora o período de exposição ao CO₂ não seja o maior.



Figura 3.9 – Testemunhos retirados de um poço de 68 anos no campo de Crandfield – EUA. Fonte: Duguid *et al.* (2014).

Além destes estudos de Carey *et al.* (2007) e Duguid *et al.* (2014), poços expostos ao CO₂ no campo de Weyburn-Canadá (Hawkes e Gardner, 2012) e no Colorado (Crow, 2009) também foram estudados. Cada um destes estudos reconhece que a pasta de cimento interagiu com o CO₂, seja no poço de produção ou no de injeção de CO₂ no reservatório. Contudo, em nenhum destes estudos foi observado o avanço da carbonatação a ponto do C-S-H ou do Ca(OH)₂ terem sido completamente consumidos.

Esse comportamento é semelhante ao que ocorre em ensaios de degradação realizados em laboratório, nos quais se observou que a carbonatação ocorre principalmente na superfície da pasta de cimento, ou seja, na superfície de contato com o meio ácido e que pode induzir a um decréscimo na resistência à compressão (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid *et al.*, 2005; Kutchko *et al.*, 2007; Moraes, 2012).

Kutchko *et al.* (2007) verificaram que a temperatura e a pressão no processo de cura têm grande impacto nas propriedades físicas do cimento hidratado, podendo influenciar no processo de degradação do cimento na presença de CO₂, como observado na Figura 3.10. A amostra A, curada a 22 °C e pressão atmosférica

apresentou uma profundidade maior de degradação se comparada à amostra D, curada a 50 °C e 30,3 MPa, esta diferença foi atribuída a uma maior hidratação e alteração na microestrutura do $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$.

O alto grau de hidratação diminuiu a permeabilidade, aumentando a resistência do cimento ao ataque ácido, uma vez que o período de cura, o tempo e as condições de exposição ao CO_2 para ambas às amostras foram iguais. Ainda, o menor tamanho e melhor distribuição dos cristais de hidróxido de cálcio na matriz da pasta de cimento, podem ser responsáveis por promover uma barreira mais uniforme e efetiva contra o ataque ácido.

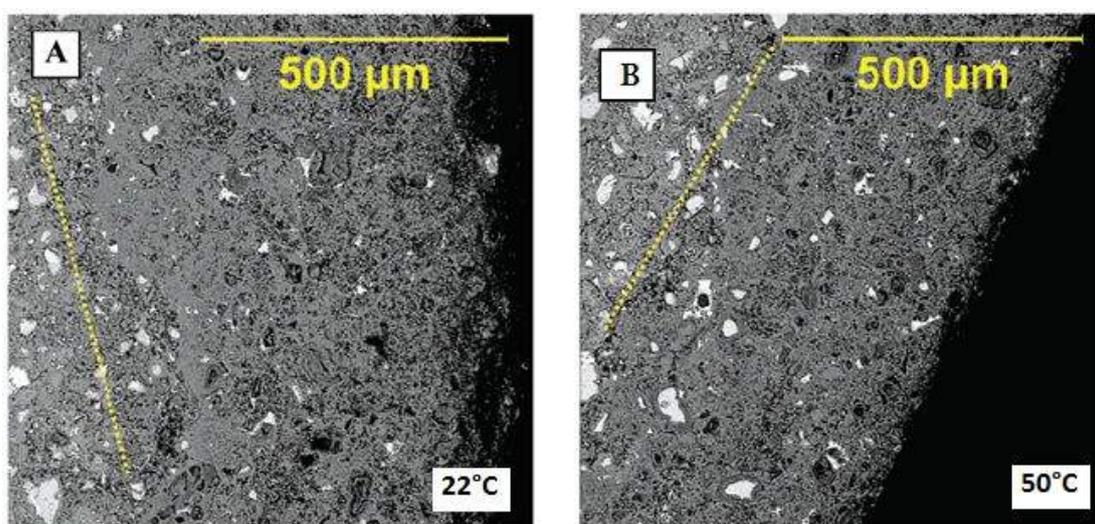


Figura 3.10 – Efeito das condições de cura no avanço da frente de carbonatação, (a) amostra A e (b) amostra D. Adaptado de Kutchko *et al.* (2007).

Zhang e Talman (2014) conduziram experimentos para examinar a reação de carbonatação do cimento classe G e em outras duas misturas, uma de cimento classe G/cinzas volantes denominada POZ e com baixa densidade (cimento classe C com maior relação água/sólido) - em solução salina com NaCl 0,5 M a 53 °C e pressão de 10 MPa, com tempos de reação de 3, 7, 14, 28 e 84 dias. Nas amostras POZ a carbonatação foi completa em 28 dias e em apenas 7 dias nas amostras de cimento com baixa densidade, enquanto que nas amostras sem a adição de pozzolanas o processo de carbonatação foi limitado a cerca de 200 μm após 84 dias de reação, o que provocou pouca alteração na porosidade e permeabilidade da amostra.

Nas amostras POZ totalmente carbonatadas foi verificado um aumento na porosidade, no entanto a permeabilidade permaneceu inalterada. Para o cimento com baixa densidade a permeabilidade aumentou de 0,16 para 1,1 mD após 84 dias de reação, resultado do processo de degradação nas condições experimentais, indicando que sua integridade pode ser comprometida se exposto com um volume considerável de solução salina rica em CO₂. Contudo, os autores estimam que devido às condições de campo serem menos agressivas que às de laboratório (quantidade de CO₂ dissolvido na água de formação e menor área de contato com a bainha de cimento), o processo de lixiviação e posterior carbonatação tende a ser lento, embora necessitem de mais estudos para confirmar esta conclusão.

Segundo alguns autores (Barlet-Gouédard, 2006; Duguid e Scherer, 2010; Laudet *et al.*, 2011) o avanço da frente de degradação é um mecanismo dominado por difusão. Considerando o processo de avanço da frente de degradação como unidimensional, pode-se assumir que a solução da segunda Lei de Fick seja expressa pela Equação 3.12.

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = cte \quad (3.12)$$

Onde x é a profundidade da camada degradada (m), t é o tempo (s) de exposição ao CO₂ e D é o coeficiente de difusão (m²/s).

Em função das profundidades de avanço da frente de carbonatação na pasta de cimento, os coeficientes de difusão (D) calculados em alguns trabalhos foram de $1,34 \times 10^{-11}$ m²/s para Barlet-Gouédard (2006), $1,01 \times 10^{-12}$ m²/s para Duguid e Scherer (2010) e $3,00 \times 10^{-12}$ m²/s para Laudet *et al.* (2011). Verifica-se diferença entre os coeficientes, variando até em uma ordem de magnitude. Estas diferenças podem ser atribuídas aos distintos procedimentos experimentais utilizados por cada autor, como processo de cura, temperatura e pressão dos ensaios, condições estáticas ou fluxo de fluido, ou mesmo abertura do reator para retirada de amostras em determinados tempos, interrompendo o processo de degradação, e conseqüentemente, alterando as concentrações iniciais e renovando o fluido, como no caso de Laudet *et al.* (2011).

Mesmo em condições controladas de temperatura, pressão e meio, os resultados experimentais são difíceis de interpretar, já que muitos minerais podem se dissolver ou precipitar simultaneamente. De qualquer forma, um esgotamento significativo (depleção) do cálcio na parte mais externa de corpos de prova submetidos ao processo de carbonatação acelerada é geralmente observado. Este fato tende a modificar algumas propriedades mecânicas da pasta de cimento, podendo levar a perda da integridade estrutural da bainha (Abid *et al.*, 2015; Lécolier *et al.*, 2007).

3.6.1. Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento

Considerando-se os efeitos práticos que a pasta deve exercer, tais como o isolamento do espaço anular do poço, as propriedades mecânicas e de transporte (porosidade, por exemplo) são as mais importantes, e requerem um estudo aprofundado quando o cimento é exposto às condições de degradação (Lécolier *et al.*, 2007).

Segundo Bois *et al.* (2013), existem dois tipos de mecanismos que podem levar à perda de integridade de bainha de cimento: degradações mecânicas e químicas. Porém, com base nos dados de campo e de cinética de degradação, que indicam que a degradação química por CO₂ é um processo lento (para o autor), a menos que já existam vias de fuga que poderiam aumentar a área de contato entre bainha de cimento e CO₂, torna-se mais importante compreender os mecanismos mecânicos (cargas de tração e compressão excessivas) que podem levar à perda de integridade da bainha antes e durante o processo de armazenamento de CO₂.

No trabalho realizado por Barlet-Gouédard *et al.* (2007), os resultados da avaliação da resistência à compressão antes e após exposição à meios contendo CO₂ mostram valores de resistência muito diferentes, independente do meio com o qual a pasta de cimento estava em contato (CO₂ supercrítico úmido ou água saturada com CO₂, sem renovação de fluido). Esta variação pode ter sido originada pela heterogeneidade das amostras devido ao processo de degradação, bem como, ao processo de obtenção das amostras. Contudo, estes autores observaram uma

queda de resistência de aproximadamente 30 % após 42 dias de exposição da pasta de cimento ao CO₂ úmido e de 56 % em água saturada com CO₂.

Resultados similares também foram encontrados por Dalla Vecchia (2009), ou seja, a queda de resistência observada foi de aproximadamente 35 % após 56 dias de exposição da pasta de cimento ao CO₂ úmido e de 55 % em água saturada com CO₂. Salienta-se que Dalla Vecchia (2009) realizou os ensaios de degradação a 150 °C, acima da temperatura em que ocorre o fenômeno de retrogressão térmica da pasta de cimento. Neste fenômeno, o C-S-H, que possui boa estabilidade até 110 °C, é convertido em uma fase conhecida como α -silicato dicálcico hidratado (Ca₂(HSiO₄)OH) ou α -C₂SH em nomenclatura cimentícia, a qual é mais densa e cristalina que a convencional. Esta transformação aumenta a permeabilidade e diminui a resistência à compressão das pastas de cimento (Nelson, 1990; Bolívar *et al.*, 2008).

Moraes (2012) conduziu experimentos sob as condições de 15 MPa de pressão e temperaturas de 50, 70, 90 e 150 °C, com períodos de 7, 14, 21 e 56 dias. Os resultados de resistência à compressão, para os ensaios conduzidos a baixas temperaturas (até 90 °C), não indicaram alterações para tempos de reação relativamente curtos (21 dias) e para os experimentos conduzidos a 50 °C por 56 dias, os quais apresentaram uma diferença menor que 8 % entre o valor máximo e mínimo. Contudo, para os experimentos conduzidos a 150 °C, durante 21 dias, o fenômeno de retrogressão da pasta de cimento foi evidenciado, nos quais se verificou perda de resistência de 43 % e 40 %, em água saturada com CO₂ e CO₂ supercrítico úmido, respectivamente. Para os ensaios realizados a 90 °C, com 56 dias de duração, foram observadas alterações significativas de resistência à compressão, chegando a 25 % de perda, devido ao avançado estágio de degradação. Estes resultados indicaram que para temperaturas mais elevadas e longos períodos de exposição ao CO₂, a resistência à compressão tende a ser afetada significativamente.

Com relação à dureza, Moraes (2012) não observou variações em função da temperatura e do tempo de exposição ao meio rico em CO₂, ou seja, independentemente do tempo de exposição e da temperatura, a camada

carbonatada apresentou a mesma faixa de valores de dureza, assim como o núcleo do corpo de prova. Contudo, entre as diferentes regiões (camada carbonatada e núcleo), verificou-se um incremento de dureza de 130 % na região de precipitação de carbonato de cálcio.

Ainda, durante a realização dos ensaios de resistência à compressão, independentemente das condições do experimento de degradação, o autor observou o desprendimento e ruptura da camada alterada quimicamente, como mostrado na Figura 3.11. Este comportamento explica-se devido ao fato desta camada possuir uma dureza mais de duas vezes maior que o núcleo íntegro. Porém, a ligação entre estas duas regiões é realizada por uma zona de transição com elevada porosidade (zona de dissolução da portlandita). No ensaio, uma vez transferida a carga para o corpo de prova, a camada carbonatada fratura-se por ser mais frágil que a pasta de cimento original, devido sua elevada dureza, desprendendo-se do núcleo, pois a região que os une apresenta baixa resistência mecânica.

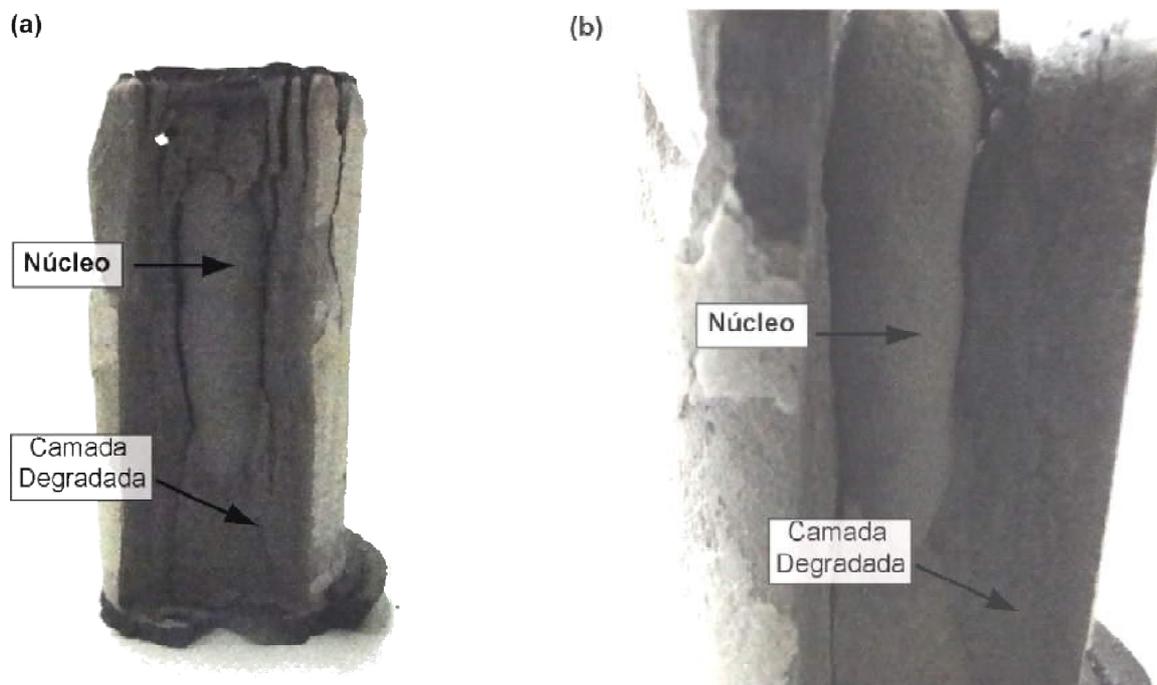


Figura 3.11 – Corpo de prova submetido ao ensaio de resistência à compressão (a) e detalhe do desprendimento da camada degradada (b). Fonte: Moraes (2012).

A ocorrência de fraturas e desprendimento da camada degradada nos ensaios de compressão indica a possibilidade de ocorrer o mesmo comportamento da pasta de cimento quando aplicada em um poço, sujeito às solicitações mecânicas como variações de pressão durante períodos de injeção ou contrações e dilatações devido a gradientes térmicos. Além disso, estes dois fatos associados criam caminhos preferenciais para migração do CO_2 e expõe o núcleo íntegro da pasta de cimento ao meio ácido, tendendo a acentuar o processo de degradação do poço.

Omoisebi *et al.* (2015) investigaram o efeito da temperatura na resistência à compressão em pastas de cimento expostas à condições de alta pressão de alta temperatura (HPHT). Foram preparados corpos de prova com cimento classe G e H e adição de 35 % de sílica em pó. Após o período de cura, foram conduzidos diversos experimentos, nos quais as amostras permaneceram por 14 dias em reação com uma solução de 2% de NaCl saturado com CO_2 ou mistura de metano com dióxido de carbono, nas temperaturas de 107, 177 ou 221 °C (próximas ou acima da temperatura de retrogressão térmica – 110 °C) e sob diferentes condições de pressão: 21, 42 e 62 MPa. Segundo os autores, devido aos diferentes mecanismos que atuam simultaneamente como a carbonatação, lixiviação, e transformação estrutural do C-S-H, a resistência à compressão não apresentou tendências. Até 107 °C ocorreu um aumento da resistência em ambas as pastas de cimento (G e H), enquanto permeabilidade e porosidade diminuíram. A 177 °C a carbonatação foi praticamente completa, resultando na precipitação CaCO_3 , o qual é lixiviado na presença do ácido carbônico levando a perda de resistência mecânica. Para as amostras que reagiram a 221 °C a perda de resistência foi minimizada principalmente para a pasta com cimento classe G, pois nesta temperatura diminuem as solubilidades do C-S-H e do Ca(OH)_2 e, com a precipitação de CaCO_3 nos poros, a resistência foi mantida.

Frente às evidências da instabilidade química da pasta de cimento exposta ao meio ácido e visando a segurança nas operações de injeção e armazenamento de CO_2 , os trabalhos mais recentes têm sido direcionados para buscar alternativas para diminuir os efeitos do processo de degradação da pasta de cimento.

3.7. Alternativas Propostas Contra a Degradação da Pasta de Cimento por CO₂

Com base nos testes de laboratório e estudos de campo no que refere à degradação da pasta de cimento, os esforços também foram voltados para aprimorar ou desenvolver novos materiais que apresentem uma resistência melhor à degradação pelo CO₂ se comparados às pastas comumente utilizadas para cimentação de poços de petróleo.

A empresa Schlumberger Ltda. desenvolveu e patenteou um produto, baseado no cimento Portland classe G, denominado SCRC (*Schlumberger CO₂ Resistant Cement*, ou, Cimento Resistente ao CO₂ Schlumberger), o qual apresenta menor quantidade de hidróxido de cálcio e contém partículas inertes ao CO₂. Quando testado nas mesmas condições de Barlet–Gouédard *et al.* (2007), apresentou carbonatação limitada, mantendo as mesmas propriedades mecânicas em termos de resistência à compressão em ambos os meios (água saturada com CO₂ e CO₂ supercrítico úmido) após 6 meses de testes (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008).

Santra e Sweatman (2011) testaram um novo sistema cimentício denominado Sistema A. Efetuaram um estudo comparativo entre o novo produto e o cimento classe G, utilizando como parâmetros do ensaio 60 °C e 13,8 MPa, durante período igual a 15 dias. Verificaram que após o período de hidratação, o novo sistema apresentou um conteúdo muito inferior de hidróxido de cálcio quando comparado à pasta de cimento convencional. A presença de menor quantidade de hidróxido de cálcio presente no sistema A resultou em uma quantidade menor de carbonato de cálcio formado após 15 dias de reação com CO₂. Contudo, os autores não apresentaram dados referentes às profundidades de degradação, e assim como Barlet-Gouédard *et al.* (2008), não apresentaram a composição química dos novos produtos.

No trabalho realizado por Abid *et al.* (2015) foram apresentadas algumas estratégias para diminuir os efeitos da degradação por CO₂ nas pastas de cimento empregada em poços de petróleo. Dentre as alternativas, a inclusão de material pozolânico tem sido apontada como uma solução, uma vez que reduz a

permeabilidade e a quantidade da portlandita. Composto principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 , o material pozolânico reage com a portlandita para formar C-S-H secundário. Isso reduz a demanda de água na pasta de cimento e diminui a relação Ca/Si formando uma cadeia de C-S-H mais longa, o que aumenta a resistência da pasta endurecida (Bai *et al.*, 2015; Brandl *et al.*, 2010; Ilesanmi *et al.*, 2013; Meyer, 2009; Santra *et al.*, 2009).

Barlet-Gouédard *et al.*, 2012 propuseram a redução da quantidade de água para hidratação do cimento, a qual produz a redução da permeabilidade devido à redução de vazios proporcionados pelo excesso de água e, conseqüentemente o aumento da densidade da pasta de cimento. Contudo, este incremento de densidade promove um aumento na resistência à compressão e na rigidez da pasta, o que pode resultar no crescimento do risco de fraturas se submetidas às solicitações mecânicas em campo, proporcionando caminhos preferenciais para migração do CO_2 .

Outra proposta avaliada foi o emprego de aditivos especiais, tais como as resinas epóxi para o revestimento químico do cimento, contudo os resultados apontaram para uma degradação severa da resina epóxi quando testadas a 90 °C e 28 MPa durante 31 dias (Barlet-Gouédard *et al.*, 2012). E ainda o uso de cimentos não Portland, mesmo não sendo recomendados devido ao custo e indisponibilidade no mercado (Benge, 2009), também foram citados como alternativa para diminuir os efeitos da degradação por CO_2 no levantamento bibliográfico realizado por Abid *et al.* (2015).

Hastempflug (2012) analisou a influência da inclusão de aditivos em pastas de cimento como inibidores do processo de degradação. Utilizou redutor de água, desincorporador de ar e sílica ativa, empregados individualmente e em conjunto, variando ainda os respectivos teores. Para cada mistura, submeteu as pastas a ensaios de carbonatação em meio ácido, em dois meios de degradação, CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2 , nas condições de temperatura e pressão de 70 °C e 15 MPa, respectivamente, durante o período de 7 dias. Verificou que todas as propriedades mecânicas foram melhoradas com o emprego dos aditivos testados, enquanto que a resistência ao ataque ácido por CO_2 apresentou

resultados positivos para as pastas aditivadas individualmente com redutor de água e desincorporador de ar e com o emprego de todos em conjunto. Contudo, a incorporação de sílica, individualmente, proporcionou um aumento na espessura da camada alterada quimicamente (de 0,8 para 1,9 mm, com 20 % de adição) devido à degradação em presença de CO₂.

Lesti *et al.* (2013) compararam três formulações de pasta à base de cimento Portland com adição de partículas inorgânicas e orgânicas (cinza volante, látex e partículas inorgânicas) com a pasta convencional de cimento classe G. As pastas foram preparadas e curadas por 45 dias e após submetidas ao ataque por CO₂ (90 °C/40 MPa) por um período de um e seis meses. Observaram a formação de CaCO₃ em todas as amostras o que pode levar a fraturas na matriz, contudo as taxas de carbonatação foram relativamente baixas e semelhantes, com exceção da amostra contendo partículas inorgânicas (0,6 mm/ano), sendo que o melhor desempenho quanto a resistência ao CO₂ foi obtido com a pasta contendo cinzas volantes (sistema B). A adição de látex não resultou em melhoria do desempenho da pasta.

Frente às evidências com relação à integridade dos poços, como a degradação da pasta de cimento observada em campo e em laboratório, os estudos já realizados voltados ao desenvolvimento de soluções ou novos produtos que limitem ou impeçam o avanço do processo de degradação, surge como uma alternativa ainda pouco explorada, como a utilização de nanopartículas como reforço na pasta de cimento, as quais podem melhorar ou atribuir novas propriedades aos materiais.

3.8. Emprego de Nanopartículas em Pastas de Cimento

Segundo Berti *et al.* (2008), nanopartículas são elementos que possuem pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm. Devido às recentes inovações em nanotecnologia, o emprego de nanopartículas para modificação de pastas de cimento tem gerado grande interesse de pesquisadores da área por produzir materiais com novas funcionalidades (Senff *et al.*, 2009; Kuo e Huang, 2010;

Choolaei *et al.*, 2012; Kawashima *et al.*, 2013; Hou *et al.*, 2013; Hanus e Harris, 2013, Mangadlao *et al.*, 2015).

A alteração da pasta de cimento pode ser realizada pela incorporação de outras estruturas nanométricas além de nanopartículas, por exemplo, nanotubos de carbono, para controlar o comportamento do material ou adicionar novas propriedades, ou pela adição de moléculas (aminosilano) sobre as partículas de cimento para fornecer funcionalidade de superfície, que pode ser ajustada para promover interações interfaciais específicas (Sanchez e Sobolev, 2010; Hosseini *et al.*, 2014).

Dentre as propriedades afetadas pela adição de nanopartículas destacam-se a resistência mecânica, durabilidade, retração, autocontrole de fissuras e aderência com o aço, além de poderem acelerar a hidratação e melhorar as propriedades mecânicas iniciais em pastas de cimento (Kawashima *et al.*, 2013).

Segundo Mangadlao *et al.* (2015), a inclusão de nanopartículas nas pastas de cimento promovem forte influência em suas propriedades mecânicas devido às seguintes razões:

- Elevada reatividade química, devido sua grande área superficial;
- Preenchimento dos espaços vazios entre os grãos de cimento, sendo o diâmetro médio do C-S-H gel é de aproximadamente 10 nm, resulta em uma matriz mais densa;
- Se devidamente dispersas, podem atuar como pontos de nucleação, acelerando o processo de hidratação;
- Devido à alta reatividade, aceleram as reações pozolânicas, produzindo uma quantidade adicional de C-S-H gel;

- Promovem a formação de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H menores, o que favorece a ligação entre a pasta de cimento e os materiais agregados.

Os tipos de nanopartículas mais investigados são o dióxido de Titânio (TiO_2), dióxido de Zinco (ZnO_2), carbonato de Cálcio (CaCO_3), argilas e sobretudo sílica (SiO_2). Entre os vários tipos, nanopartículas lamelares são de especial interesse, pois este tipo de carga apresenta maior razão de aspecto (razão entre comprimento e espessura da lâmina de argila) frente às demais e, além disso, pode apresentar cargas superficiais capazes de interagir com outras estruturas que também possuem carga (Olad, 2011; Hosseini *et al.*, 2014).

Entretanto, por ser uma tecnologia recente, mais estudos necessitam serem realizados para a compreensão dos efeitos produzidos nas propriedades da pasta de cimento devido à inclusão de nanopartículas e, melhorar o processamento e avaliar sua influência em longos tempos (Kuo *et al.*, 2006; Choolaei *et al.*, 2012; Kawashima *et al.*, 2013). Ainda, especificamente pesquisas sobre a inserção de nanopartículas em materiais para construção de poços de petróleo e avaliação de resistência à degradação por ácido carbônico são escassas, destacando-se o trabalho realizado por Choolaei *et al.* (2012).

3.8.1. Nanossílica (SiO_2)

Segundo Sanchez e Sobolev (2010) e Senff *et al.* (2009), as partículas ultrafinas incorporadas na pasta de cimento, argamassa ou concreto, formam materiais com características diferentes dos materiais convencionais, sendo o desempenho destes materiais cimentícios fortemente dependente de partículas sólidas em escala nanométrica, tais como partículas de C-S-H, ou de porosidade em escala nanométrica na zona de interface entre o cimento e partículas de agregado.

A inclusão de nano SiO_2 tende a melhorar a trabalhabilidade e resistência da pasta de cimento, aumentar a resistência à penetração de água, e controlar a lixiviação de cálcio, a qual está fortemente associada com vários tipos de degradação química da pasta de cimento (Senff *et al.*, 2009; Choolaei *et al.*, 2012; Hou *et al.* 2013).

Devido à sua dimensão, as nanopartículas possuem uma grande área superficial sendo altamente reativas, acelerando as reações de hidratação do C_3S , e por meio da reação pozolânica com o hidróxido de cálcio, a quantidade de C-S-H aumenta, resultando em uma maior densificação da matriz, o que melhora a resistência e durabilidade do material em uso. Além disso, as nanopartículas de SiO_2 podem preencher os espaços entre as partículas de gel de C-S-H, como material de enchimento (Sanchez e Sobolev., 2010). Ainda, a inclusão de nano SiO_2 diminui o tempo de cura, quando comparado com pó de sílica e reduz a segregação de água, melhorando a coesão das misturas no estado fresco (Jo *et al.*, 2007; Senff *et al.*, 2009).

Entretanto, a inclusão de partículas muito finas na mistura da pasta de cimento tende a formar aglomerados destes materiais quando em contato com a água. Este fenômeno afeta o comportamento reológico e as propriedades finais da pasta. Devido à dificuldade de dispersar as partículas durante a mistura, alguns autores indicam que a porcentagem adequada de nano SiO_2 deve ser entre 1 % e 5 % em peso de cimento. Porém, outros trabalhos indicam que a melhoria das propriedades também pode ser obtida com doses mais elevadas, cerca de 10 %, desde que sejam realizadas correções adequadas na formulação da pasta a fim de realizar uma completa hidratação dos componentes e evitar microfissuras que podem reduzir a resistência à compressão (Jo *et al.*, 2007; Senff *et al.*, 2009; Choolaei *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2013; Kawashima *et al.*, 2013).

Choolaei *et al.* (2012) investigaram o efeito da inclusão de nanossílica nas propriedades físicas de diferentes formulações de pasta de cimento para utilização em cimentação de poços de petróleo e verificaram que com a adição de nanossílica ocorreu a melhora das propriedades reológicas da pasta de cimento, ao mesmo tempo em que produziu um aumento nas resistências à compressão e à flexão. Além disso, foram verificadas a ausência de água livre, a diminuição do tempo de cura e o comprimento do período de dormência. Com o aumento da quantidade de nanossílica ocorreu a diminuição da porosidade das pastas de cimento e, além disso, as pastas apresentaram a menor permeabilidade quando comparados à outros trabalhos, utilizando outros métodos e aditivos. No entanto, estes autores não

realizaram testes de resistência química, submetendo a pasta a ambientes ricos em CO₂.

Segundo Jo *et al.* (2007), com a adição de 10% de nano SiO₂ e agentes dispersantes na pasta de cimento foi observado um aumento na resistência a compressão de 26 % em 28 dias, se comparado com outra pasta com adição de 15% de sílica que apresentou um aumento de apenas 10 %. Ainda, mesmo com a adição de quantidades pequenas, 0,25 % em peso de nano SiO₂ no cimento, foi observado um aumento na resistência à compressão em 28 dias de 10 % e de 25 % na resistência à flexão.

Para Sanchez e Sobolev (2010), as partículas de nano SiO₂ agem como ativador das reações pozolânicas, além do efeito fíler que promovem na microestrutura da pasta de cimento. Contudo, os resultados obtidos são dependentes da forma de produção e condições de síntese das partículas, tais como as razões molares dos reagentes, o tipo de meio e o tempo de reação.

3.8.2. Argilas

Frequentemente utilizado como sinônimo de diferentes minerais, o termo argila, em geologia, corresponde a um material natural composto por pequenas partículas (< 2 µm) de um ou mais argilomineral, os quais são minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter elementos alcalinos - sódio, potássio - e alcalinos terrosos - cálcio, magnésio. O nome também está associado aos materiais naturais com granulação fina, textura terrosa e comportamento plástico quando umedecidos (Nóbrega *et al.*, 2011).

Assim como o termo argila, os termos bentonita, esmectita e montmorilonita são comumente tratados como sinônimos, contudo, esses nomes representam minerais distintos com diferentes graus de pureza. Bentonitas são rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais (esmectitas), geralmente > 80%. Bentonitas também contém impurezas, como outros argilominerais e minerais não argilosos. As esmectitas são uma classe de filossilicatos (silicatos lamelares), dentre os quais destacam-se a montmorilonita, a

beidelita, a saponita, a nontronita e a hectorita (Nóbrega *et al.*, 2011). Em função das diferentes nomenclaturas, é comum a literatura adotar simplesmente o termo argila como material utilizado para reforço ou adição.

A argila é um dos materiais mais investigados para a preparação de nanocompósitos de polímero. Verificou-se que a sua natureza de enchimento tem um efeito principal sobre a morfologia final e nas propriedades dos nanocompósitos. Existem dois tipos de argilas encontradas na natureza, as que se expandem e as argilas que não são expansíveis. As expansíveis mais conhecidas são as esmectitas, como a montmorilonita, hectorita e saponita, e as argilas não expansíveis são talco, mica e caulim, sendo que ambas têm baixo custo. As argilas em camada podem desempenhar melhorias significativas nas propriedades de polímeros, devido à sua interação com a matriz polimérica (Olad, 2011).

Individualmente, o tamanho das partículas de argila natural é da ordem de micrometros, e consistem em uma estrutura de três camadas de filossilicatos de alumínio intercalada entre duas camadas de silício, semelhantes aos silicatos em camadas do tipo mica, com espessuras da ordem de 1 nm, como mostrado na Figura 3.12. Quando devidamente esfoliadas, as camadas são consideradas nanopartículas (Silva e Ferreira 2008; Nehdi, 2014).

A montmorilonita, um dos minerais que compõe a bentonita, tem a capacidade de inchar em muitas vezes o seu peso e volume originais quando absorve a água. Assim, na aplicação de engenharia, é muitas vezes misturada com água para se obter uma viscosidade mais elevada, sendo usada como lama de perfuração na broca de remoção de detritos da base de perfuração na construção civil, tais como a parede de poços (Kuo *et al.*, 2006; Paiva *et al.*, 2008; Silva e Ferreira, 2008).

O emprego de argila na pasta de cimento não é recente, visto que muitas aplicações utilizam argila calcinada, o metacaulim. Contudo, o avanço da nanotecnologia tem despertado o interesse nas possibilidades do uso das nanopartículas de argila. Nanopartículas de argila tem se mostrado uma alternativa no reforço do desempenho mecânico, da resistência à penetração de cloretos, e nas

3.8.3. Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são muito empregadas em nanocompósitos poliméricos. As argilas naturais (hidrofílicas) são selecionadas com base na capacidade de troca catiônica (CTC) e morfologia da camada. As argilas mais usadas para a formação de nanocompósitos são montmorilonita, hectorita e saponita. A montmorilonita possui a maior CTC entre as três, entre 80 a 150 meq/100 g de argila, sendo que quanto maior a CTC, maior é a troca de sódio presente nas camadas de bentonita por grupos orgânicos (Paiva *et al.*, 2008).

Porém, por não ser uma nanopartícula em seu estado natural; ela precisa ser esfoliada, ou seja, sua estrutura precisa ser individualmente separada em lamelas que apresentam, aproximadamente, 1 nm de espessura, razão de aspecto entre 100 e 1500 e área superficial entre 700-800 m²/g, sendo que essas argilas são miscíveis apenas com misturas hidrofílicas. Para torná-las com caráter mais hidrofóbico ou organofílicas, faz-se necessário substituir o cátion presente nas camadas da argila por grupos orgânicos. Neste processo, os cátions interlamelares são substituídos por grupos organofílicos, como por exemplo, íons alquil amônio (Bragança, 2008), como demonstrado na Figura 3.13.

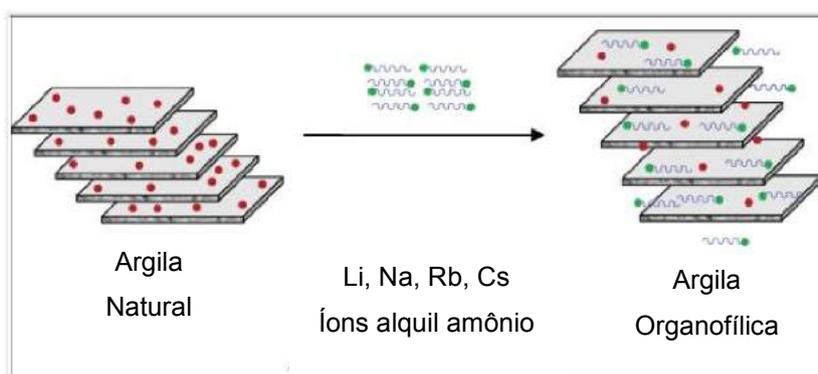


Figura 3.13 – Esquema demonstrando a substituição de cátions interlamelares por íons alquil amônio. Fonte: Olad, 2011.

As argilas tratadas com os sais quaternários de amônia (orgânicos) quando analisadas por difração de raios X apresentam deslocamento dos picos para ângulo 2 θ mais baixos, resultando em distâncias interlamelares $d_{(001)}$ superiores às da argila

sódica natural. A Figura 3.14 apresenta os difratogramas de uma argila natural e da argila tratada com quatro diferentes sais, indicando a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio dentro das camadas dos silicatos (Barbosa *et al.*, 2006).

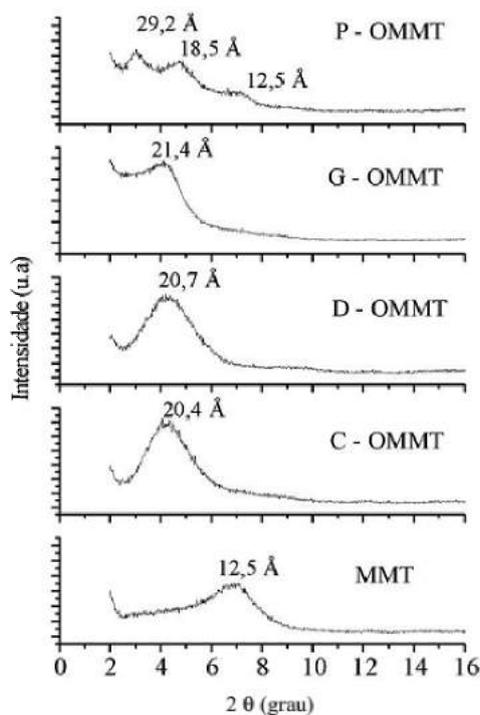


Figura 3.14 – Difratogramas de raios X da montmorilonita (MMT) e da montmorilonita modificada com sais Cetremide[®] (C-OMMT), Dodigen[®] (D-OMMT), Genamin[®] (G-OMMT) e Praepagen[®] (P-OMMT).

Fonte: Barbosa *et al.*, 2006.

As trocas catiônicas podem ser de dois métodos: o primeiro método é o de reação de troca de cátions em solução, no qual o cátion interlamelar do argilomineral é permutado com agentes tenso ativo catiônicos em solução aquosa. O segundo método é de reação no estado sólido, onde a molécula orgânica é intercalada nas camadas da argila sem adição de solvente (Panwar *et al.*, 2011).

A morfologia dos nanocompósitos poliméricos com argila é convencionalmente dividida em duas classes distintas: os intercalados e os esfoliados. Nos intercalados, as cadeias poliméricas estão presentes no espaço interlamelar, gerando uma morfologia de multicamadas ordenadas, alternando-se camadas de polímero e argila em uma distância periódica de alguns nanômetros.

Nos nanocompósitos esfoliados, o número de entidades entre as lamelas é bem maior, a ponto de não haver mais um ordenamento lamelar definido (Bragança, 2008).

A Figura 3.15 apresenta as morfologias típicas dos nanocompósitos poliméricos.

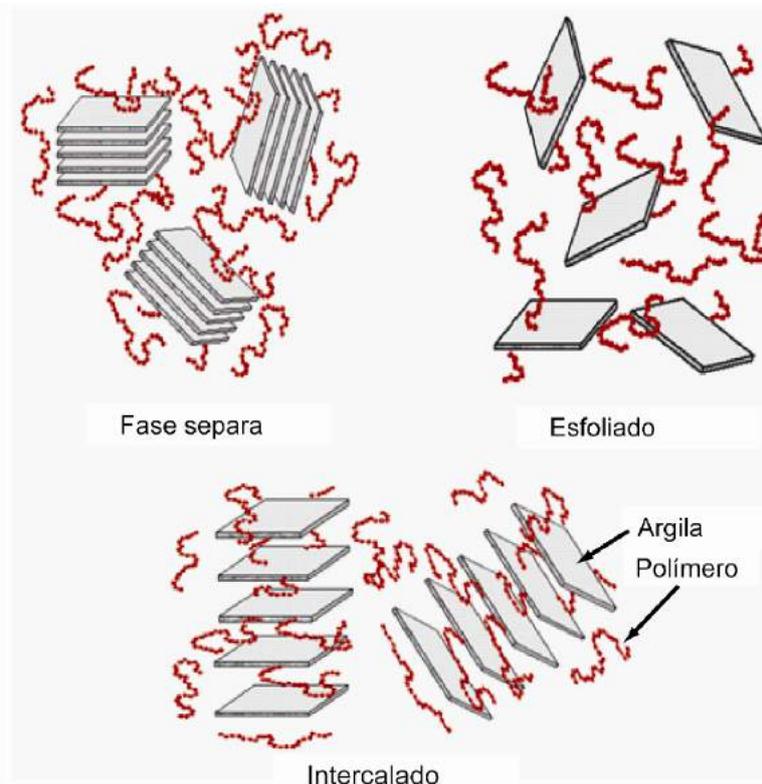


Figura 3.15 – Morfologias típicas dos nanocompósitos polímero/argila. Fonte: Olad, 2011.

A estrutura da argila organofílica depende do espaçamento basal, do tamanho molecular do cátion orgânico e da sua configuração no espaçamento entre camada após a modificação.

A Figura 3.16 apresenta de forma esquemática algumas configurações dos modificadores orgânicos inseridos dentro das lamelas de argila por troca iônica com cátions de sódio.

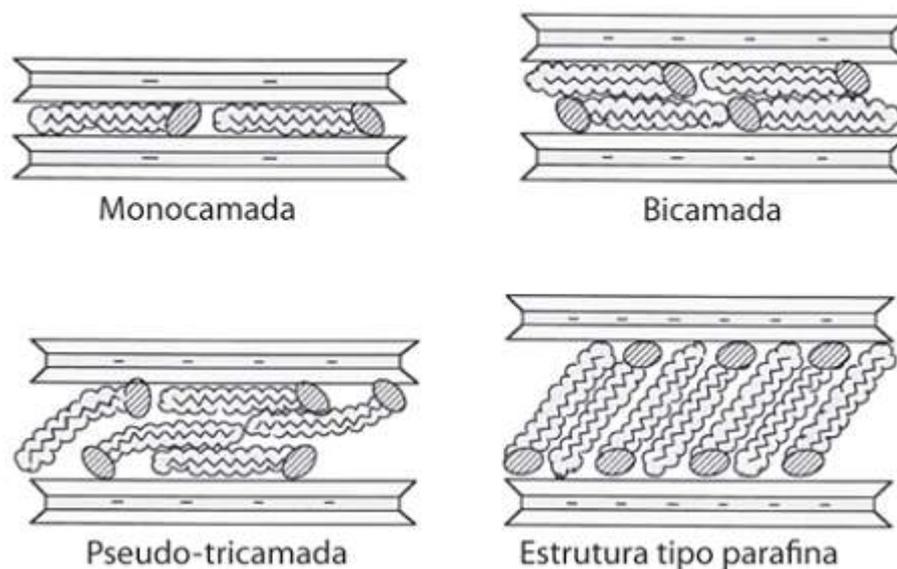


Figura 3.16 – Orientação dos íons alquil amônio nas lamelas de argila com diferentes densidades de carga. Adaptado de LeBaron *et al.*, 1999.

No emprego em pastas de cimento, o processo de tornar a argila organofílica tem por objetivo evitar que ela absorva água durante o processo de hidratação do cimento e, conseqüentemente, provoque fissuras na matriz cimentícia devido à sua expansão. Sendo uma estrutura hidrofóbica ela pode ser utilizada para melhorar a microestrutura e propriedades mecânicas das pastas (Kuo *et al.*, 2006).

Ainda segundo Kuo *et al.* (2006), as partículas de argilas organofílicas podem impedir que a água penetre nas regiões interlamelares, indicando que a razão água/cimento pode ser reduzida. Por outro lado, podem obstruir os poros capilares, reduzindo a permeabilidade da pasta e, assim, dificultar a difusão de fluidos pelos poros. Em seus experimentos verificaram que os coeficientes de permeabilidade das argamassas de cimento podem ser 100 vezes menores se uma dosagem de nanopartículas de argila modificada for adicionada. Ainda, as resistências à flexão e à compressão foram aumentadas em 40% e 10%, respectivamente e que, a dosagem ótima para a obtenção dos melhores resultados foi inferior a 1% em peso de argila no cimento.

Inúmeras pesquisas têm sido realizadas para a produção de nanocompósitos intercalados e esfoliados polímero/argila com propriedades melhoradas. Contudo,

existem poucos estudos direcionados para a inclusão de argilas modificadas em pastas de cimento, como forma de diminuir a permeabilidade e conseqüentemente a redução da degradação em ambientes ácidos como os encontrados nas condições de armazenamento geológico de carbono (Farzadnia *et al.*, 2013). Portanto, um método eficaz de mistura e uma dosagem ótima tornam-se fundamentais para potencializar as propriedades das nanoargilas.

3.8.4. Estudos com Outros Tipos de Nanopartículas

Como descrito anteriormente, além da inclusão de nanopartículas de SiO₂ e argilas, também são investigados os efeitos da adição de TiO₂ e nanotubos de carbono nas pastas de cimento.

Nos estudos realizados por Chen *et al.* (2012) foi verificado o efeito da adição de dois tipos de nanopartículas de TiO₂, com diferentes composições das fases cristalinas, nos teores de 5 e 10 % em massa de cimento, em argamassas e pastas de cimento Portland. Segundo os autores, a adição de TiO₂ acelerou significativamente a taxa de hidratação, além de promover um maior grau de hidratação dos materiais em idades menores e, demonstraram ainda, que as partículas de TiO₂ atuaram como catalisadores nas reações de hidratação do cimento, sendo inertes e estáveis durante o processo.

Com relação às propriedades físicas e mecânicas, observaram diminuição da porosidade total das pastas de cimento e alteração da distribuição do tamanho dos poros. O tempo de endurecimento inicial e final foi diminuído, contudo mais água foi necessária para manter a consistência normal em relação à pasta padrão. A resistência à compressão foi aumentada em até 25 % com a inclusão de 10 % de TiO₂.

Morsy *et al* (2011) estudaram o comportamento físico-mecânico da argamassa com cimento Portland com adição de nanotubos multiparede de carbono (MWCNTs) e nanoargilas (caulim). Para auxiliar a esfoliação das camadas de argila foi utilizado o cloreto de amônio orgânico. Nas argamassas estudadas, o cimento foi substituído com 6% em peso de nanometacaulim (NMK) e o nanotubo de carbono

foi adicionado nas proporções de 0,005, 0,02, 0,05 e 0,1 % em peso. Segundo os autores, os resultados mostraram que a substituição do cimento por 6 % de NMK aumenta a resistência à compressão da argamassa em 18% e que a combinação de 6 % de NMK e 0,02% NTs aumentou a resistência à compressão em até 29 % em relação à argamassa padrão, pois devido ao tamanho das partículas de NMK a dispersão dos nanotubos foi facilitada, aumentando assim sua interação com os produtos de hidratação do cimento.

Neste contexto estima-se que a adição de nanopartículas tenha potencial de diminuir a porosidade e vazios capilares, reduzindo a difusão da solução ácida para o interior da matriz, potencializando ou mantendo assim, propriedades como resistência mecânica e a durabilidade da pasta de cimento quando exposta a ambientes ricos em CO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, procedimentos e equipamentos utilizados neste trabalho, bem como as técnicas de caracterização realizadas nos corpos de prova após os ensaios de degradação das pastas de cimento endurecidas na presença de CO_2 . Este trabalho foi realizado no Instituto do Petróleo e Recursos Naturais da PUCRS – IPR.

Os procedimentos realizados neste trabalho estão divididos em: preparação da argila organofílica, preparação dos corpos de prova padrão, com adição de nanossílica e com adição de nanoargila, ensaios de degradação a HTHP e caracterização dos corpos de prova, antes e após as reações com CO_2 . O fluxograma da Figura 4.1 ilustra os procedimentos experimentais.

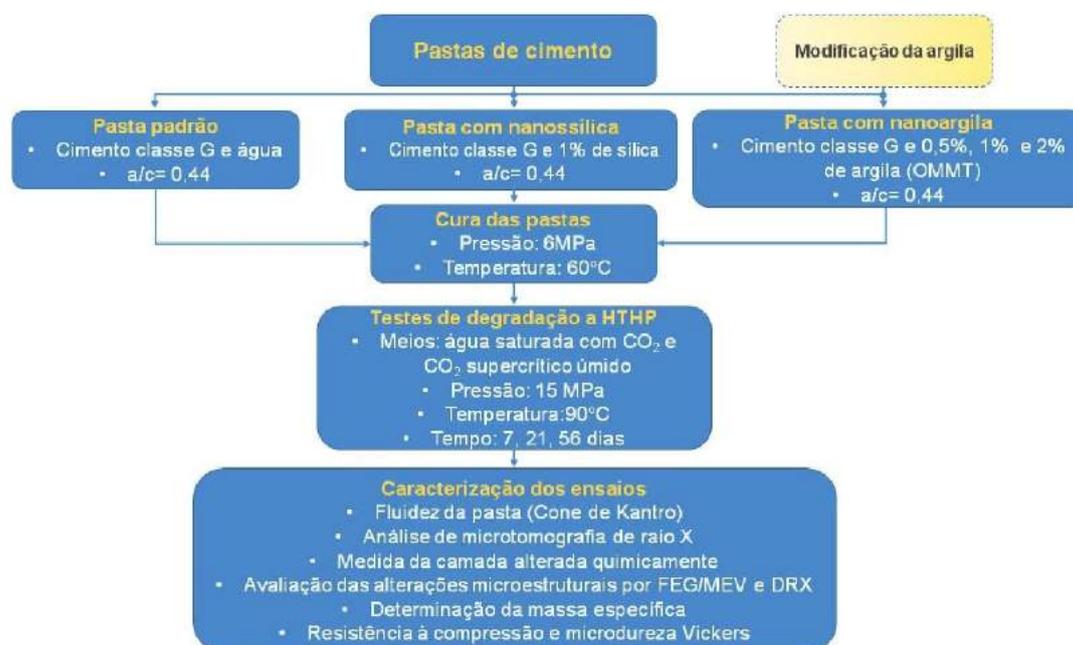


Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos realizados neste trabalho.

4.1. Preparação da Argila Organofílica (OMMT)

As amostras de bentonita sódica natural Na-35 foram fornecidas pela empresa Schumacher Insumos, na forma de pó, conforme a ficha técnica disponível no Anexo 1.

Para separar a fração argila da amostra, a bentonita depois de seca foi colocada em banho com ultrassom por 5 minutos para desagregar as partículas e após, passada em peneiras com 200, 400, 635 *mesh*, durante 30 min, as quais foram montadas em um agitador mecânico de peneiras. A fração da amostra com tamanho de partícula menor que 635 *mesh* foi recuperada e submetida à técnica de difração de raios X, para identificação da esmectita presente na bentonita.

Seguido a caracterização, realizou-se o ensaio de capacidade de troca catiônica (CTC) por adsorção de azul de metileno, baseado na norma ASTM C 837-84. Neste procedimento, o pH de uma solução aquosa composta por 2 g de bentonita e 300 mL de água destilada foi ajustado com ácido sulfúrico (0,1 N), adicionado em gotas até atingir a faixa de 2,5 a 3,8. A suspensão foi titulada com uma solução padrão de azul de metileno contido numa bureta, a qual foi adicionada de 2,0 em 2,0 mL, com intervalos de 5 minutos entre cada adição, sob agitação constante. Ao término de cada intervalo, com auxílio de um bastão de vidro, retirou-se e pingou-se uma gota da suspensão em um filtro qualitativo de papel. Este procedimento foi realizado até o surgimento de um círculo de coloração azul claro ao redor do ponto no qual foi depositada a gota da solução, indicando o ponto de máxima adsorção de azul de metileno pela argila.

A CTC da amostra foi determinada segundo a Equação 4.1:

$$MBI = \frac{E \times V}{W} \times 100 \quad (4.1)$$

sendo MBI, o índice de azul de metileno (meq/100 g de argila), E a concentração de azul metileno em meq/mL, V o volume de azul de metileno requerido até o ponto de máxima adsorção (mL) e W a massa de argila seca (g).

A substituição dos cátions de Na por um sal quaternário de amônio (brometo de hexadeciltrimetil amônio) marca Sigma, descrita por Nóbrega *et al.* (2011), foi realizada segundo o procedimento a seguir:

- Dissolução de 24 g da esmectita em 1200 mL de água deionizada, à 80 °C, sob agitação mecânica, sendo o argilo mineral adicionado lentamente para evitar aglomeração;
- Adição da solução de 7,9 g de sal quaternário de amônia, previamente dissolvido em 23,7 mL de água deionizada, ao frasco contendo a esmectita, mantendo a agitação e a temperatura por mais 30 min e, após, o sistema foi desligado permanecendo em repouso por 24 h;
- A mistura foi filtrada em filtros qualitativos de papel n^o3 e lavada com 4 L de água deionizada para retirada do excesso de sal quaternário de amônia;
- A pasta resultante foi seca em estufa por 24 h sob temperatura de 60 °C;
- O aglomerado seco foi macerado em gral cerâmico e novamente peneirado, para garantir um tamanho máximo de partícula < 20 µm (635 *mesh*);
- Realização de ensaio de difração de raios X para verificar a eficiência do processo de troca catiônica.

Após o processo de preparação, a amostra foi acondicionada em um frasco com tampa e armazenada em ambiente seco.

4.2. Preparação dos Corpos de Prova de Pasta de Cimento

Para realização dos ensaios de degradação foram produzidos corpos de prova de pasta de cimento e aditivos (nanossílica na forma de solução coloidal e nanoargila na forma de pó). A produção foi dividida em quatro etapas principais: preparação da pasta, moldagem, cura e ajuste dimensional.

4.2.1. Preparação das Pastas de Cimento

A preparação da pasta de cimento padrão (sem aditivos) para realização dos ensaios de degradação por CO₂ foi realizada segundo procedimento estabelecido na norma API- especificação 10A do Instituto Americano do Petróleo (API 10A, 2002). Pela referida norma, a pasta deve ser produzida pela adição de cimento classe G em água, com uma relação água/cimento de 0,44, em um mixer para promover uma melhor homogeneização e diminuir a incorporação de ar. Estabelece ainda 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 a confecção das pastas com nanossílica, foi utilizada a solução coloidal AS 300, fornecido pela empresa Prodicon. O líquido, com viscosidade próximo a da água, contém 30 % de nanopartículas de sílica, esféricas e amorfas, densidade de 1,2 g/cm³ e área superficial de 300 m²/g.

Devido à dificuldade de dispersar as nanopartículas durante a mistura relatada por alguns autores (Hou *et al.*, 2013; Kawashima *et al.*, 2013; Senff *et al.*, 2009), os quais indicam que a porcentagem adequada de nano SiO₂ deve estar entre 1 % e 5 %, optou-se pela inclusão de 1 % de nanossílica (nS) em relação a massa de cimento, sendo utilizadas 23,3 g de solução coloidal contendo 30 % de nanopartículas de sílica, reduzindo-se proporcionalmente a quantidade de água de hidratação da mistura.

A solução coloidal foi misturada com a água de hidratação, agitada por 15 min, a 1000 rpm, e após realizou-se a incorporação do cimento conforme descrito anteriormente.

Assim como a nanossílica, a inclusão de partículas de nanoargila modificada (OMMT) também é limitada devido à dificuldade de dispersão e ainda, o excesso pode produzir efeito contrário ao desejado (Kuo *et al.*, 2006). Assim, para as pastas com inclusão de OMMT, foi realizada a substituição direta em peso de cimento, com os percentuais de 0,5 %, 1 % e 2 %. A argila foi adicionada na água lentamente, sob

agitação mecânica constante e velocidade de 1000 rpm. Após, permaneceu sob as mesmas condições por 3 h para completa dispersão e, posteriormente, realizou-se a mistura com o cimento, conforme descrito anteriormente.

Para cada ensaio de degradação, uma nova mistura foi realizada. Neste trabalho foi utilizado um cimento Portland classe G, fabricado e fornecido pela empresa HOLCIM S/A, cuja composição química está apresentada na Tabela 4.1, e atende os requisitos químicos e físicos especificados nas normas API Especificação 10A (2002) e NBR 9831 (2006), e a água utilizada para as misturas foi deionizada.

Tabela 4.1 – Composição química do cimento classe G. Fonte: Holcim S/A.

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

4.2.2. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Após a preparação da pasta, realizou-se a moldagem dos corpos de prova, na qual a mistura foi vertida nos moldes em duas etapas: a primeira preenchendo metade e realizando-se o adensamento com bastão metálico de 3 mm de diâmetro, e a segunda, completando o volume restante e realizando-se novo adensamento.

Foram utilizados moldes poliméricos (CPVC- policloreto de vinila clorado) para produzir os corpos de prova em um tamanho adequado para os ensaios de degradação a HTHP, compressão e dureza. Um modelo dos moldes e um corpo de prova semiacabado pode ser visualizado na Figura 4.2.

Para a realização da cura da pasta de cimento, após o preenchimento, os moldes foram vedados, colocados em um vaso de pressão e completamente submersos em um banho de água a uma temperatura de 60 °C, sob pressão de nitrogênio (N₂) de 6 MPa durante um período de oito horas.

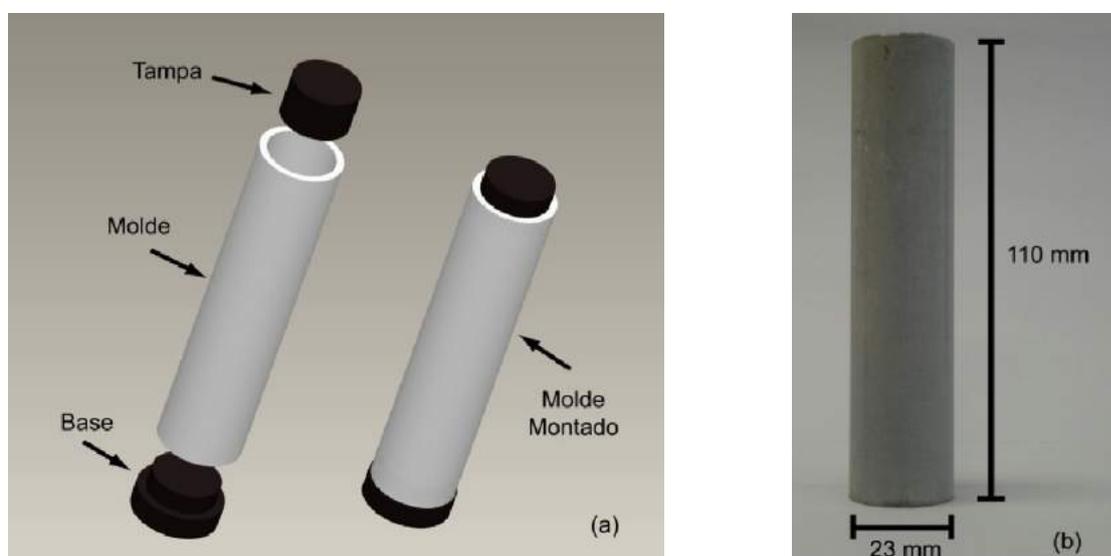


Figura 4.2 – Modelo do molde (a) e corpo de prova semiacabado (b).

4.2.3. Ajuste Dimensional dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram produzidos com altura de 110 mm e diâmetro de 23 mm, os quais foram seccionados para atenderem a relação (altura x diâmetro) mínima de 2x1 para a realização dos ensaios de compressão. Na Figura 4.3 (a) podem ser visualizadas as regiões seccionadas e na Figura 4.3 (b), os corpos de prova devidamente identificados e com as dimensões finais, parte superior denominada de Topo (T) e parte inferior de Base (B).

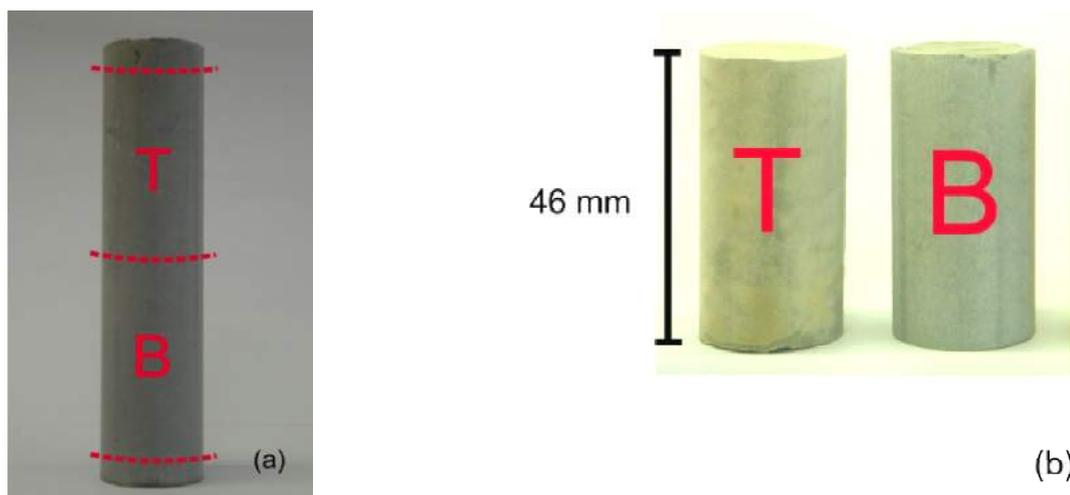


Figura 4.3 – Regiões seccionadas (a) e corpos de prova finalizados (b).

Assim, as dimensões finais foram de 46 mm e 23 mm, de altura e diâmetro, respectivamente. Para a realização dos cortes foi utilizada uma serra com disco diamantado modelo IsoMet Low Precision Saw da marca Buehler.

A mesma serra também foi utilizada para seccionar as amostras submetidas às técnicas de caracterização de microscopia e microdureza Vickers, descritas posteriormente.

4.3. Testes de Degradação na Presença de CO₂ a HTHP

Os testes de degradação dos corpos de prova foram realizados sob pressão fixa de 15 MPa de CO₂, pressão esta que simula um poço de aproximadamente 1500 m de profundidade, uma vez que a pressão de um poço varia com um gradiente de cerca de 10 MPa/km (van der Meer, 2005). A temperatura utilizada nos experimentos foi de 90 °C, abaixo da temperatura na qual a pasta de cimento sofre o processo de retrogressão térmica, que segundo Nelson (1990) é de aproximadamente 110 °C. Esta temperatura pode ser encontrada em poços, sendo que a temperatura máxima registrada em poços foi de cerca de 280 °C a uma profundidade de 7800 m (van der Meer, 2005). Nestas condições experimentais de temperatura e pressão, o CO₂ encontra-se em estado supercrítico, estado este que favorece o armazenamento geológico de carbono.

Os corpos de prova foram distribuídos no reator em dois níveis diferentes, cada nível com 5 corpos de prova, e em seguida todo volume do reator foi preenchido com água deionizada. Após um período de três horas de equilíbrio, metade do volume de água foi removida. A pressurização do reator foi realizada à temperatura ambiente usando CO_2 líquido de 99,9% de pureza, fornecido e certificado pela empresa *Air Products*. Desta forma, geraram-se dois meios reacionais distintos, água deionizada saturada com CO_2 (HS) e CO_2 supercrítico úmido (CSC), conforme ilustra a Figura 4.4.

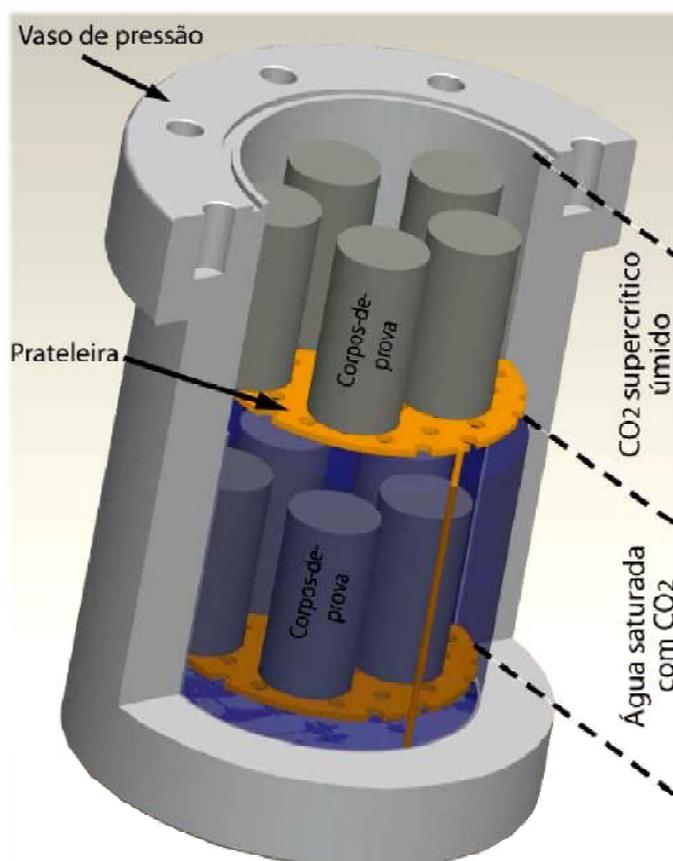


Figura 4.4 – Distribuição dos corpos de prova no interior do vaso de pressão.

Fonte: Dalla Vecchia (2009).

Os testes de degradação realizados tiveram duração de 7, 21 e 56 dias para avaliar a evolução do processo de degradação, sendo 21 dias, um período comum entre alguns autores (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009, Moraes, 2012), todos em condições estáticas de confinamento, ou seja, não foram realizadas reinjeção de CO_2 ou renovação de fluido. Em longo prazo

as condições estáticas são consideradas como as mais próximas das condições da exposição do cimento ao CO₂ na interface cimento/rocha (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

Foram realizados ao todo 11 testes de degradação, como apresentado na Tabela 4.2. Para cada teste, foram produzidos 14 corpos de prova, sendo dez submetidos aos testes de degradação e quatro para o ensaio de compressão final (não reagidos). No total foram moldados 168 corpos de prova.

Tabela 4.2 – Ensaio realizados para as diferentes pastas avaliadas.

Mistura/tempo	7 dias	21 dias	56 dias
Padrão	X	X	X
1 % nS	-	X	-
0,5 % OMMT	X	-	-
1 % OMMT	X	X	X
2 % OMMT	X	X	X

4.4. Caracterização da Pasta de Cimento e dos Corpos de Prova

A seguir são indicados e após descritos os processos de caracterização da pasta de cimento e dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de degradação.

Para a pasta em estado fresco, logo após o processo de mistura, verificou-se sua fluidez por meio do ensaio do Cone de Kantro.

Após a etapa de cura da pasta a alta pressão e alta temperatura, ensaios de picnometria à gás foram realizados nos corpos de prova não reagidos para verificar a influência da inserção de nanopartículas como material para preenchimento dos poros da matriz da pasta de cimento por meio de adsorção de N₂.

O nível de degradação e as alterações microestruturais dos corpos de prova moldados com diferentes pastas foram avaliados por meio de:

- Medida de alteração do pH da água utilizada antes e após os experimentos;
- Medida da camada alterada quimicamente;
- Análise microestrutural e das fases pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG/MEV), microtomografia de raios X e difração de raios X (DRX);
- Avaliação das propriedades mecânicas por meio de medidas de microdureza Vickers e por ensaios de resistência à compressão uniaxial.

As técnicas de microscopia e microdureza foram realizadas nas superfícies das seções transversais centrais dos corpos, a técnica de difração de raios X nas amostras de bentonita, montmorilonita e montmorilonita modificada (OMMT), e nos corpos de prova com e sem degradação.

Nas amostras submetidas ao corte, posteriormente foram realizados lixamento e polimento. O lixamento foi responsável pela remoção das imperfeições geradas durante o corte, sendo executado com água corrente e lixas de carbetto de silício com granulometria de 320, 400, 600 e 1200, girando em 90 ° o corpo de prova a cada troca de lixa. Após foi realizado o polimento, o qual foi responsável pela eliminação dos danos causados nas operações de lixamento. Este procedimento foi efetuado manualmente com o uso de pasta de diamante com granulometria de 0,25 µm e água deionizada em uma politriz rotativa.

4.4.1. Ensaio de Fluides da Pasta de Cimento

A verificação da fluidez das pastas de cimento, logo após a mistura, foi de terminada pelo ensaio de *Mini-slump* ou do Cone de Kantro. Este método consiste em medir o diâmetro de espalhamento da pasta de cimento contida em um molde na forma de cone de tronco, como verificado na Figura 4.5, sobre uma placa de vidro nivelada. O resultado do espalhamento foi determinado após a realização de 6

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG/MEV)

A observação e identificação das principais alterações microestruturais devido à adição de nanopartículas e também devido ao processo de degradação química, foram realizadas através do uso de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG/MEV) modelo *Inspect F50, FEI*, juntamente com auxílio de espectrometria de Raios X por Energia Dispersa (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer – EDS*), no Laboratório Central de Microscopia e Microanálises da PUCRS (LabCEMM).

4.4.4. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as principais fases cristalinas das diferentes pastas de cimento (com e sem adição de nanopartículas), bem como os produtos formados a partir do processo de degradação na presença de CO₂ supercrítico. As análises foram feitas em amostras não reagidas da pasta padrão e das pastas com adição de nanopartículas e em amostras retiradas da camada quimicamente modificada, todas na forma de pó, procurando identificar quais os principais componentes consumidos e gerados durante o processo de degradação. Ainda, utilizou-se o DRX para a caracterização da OMMT (argila modificada).

As análises foram realizadas em difratômetro *Bruker D8 Advance*, com radiação K α em tubo de Cobre operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e varredura de 2Theta de 3 ° a 70 °, passo de 0,015 ° e tempo de contagem de 0,3 s, no Laboratório de Difractometria de raios X do IPR-PUCRS.

4.4.5. Análise de Microtomografia de Raios X

A microtomografia de raios X computadorizada 3D, mesma técnica da tomografia hospitalar, portanto não destrutiva, possibilita a visualização da estrutura dos materiais, porém em menor escala e com aumento exponencial da resolução. A técnica foi aplicada para a visualização dos poros, microfissuras e alterações nas pastas de cimento decorrentes do processo de degradação.

O equipamento utilizado foi o Microtomógrafo Computadorizado de Raios X, SkyScan 1173, operando com 130 kV e 61 μ A, resultando em uma resolução espacial de 7,88 μ m. O software CTVox da Bruker foi utilizado para obtenção e visualização das imagens adquiridas. Este ensaio foi realizado no IPR-PUCRS.

4.4.6. Análise de Picnometria à Gás

A técnica de picnometria à gás foi utilizada para obter informações do preenchimento dos poros devido à inclusão de nanopartículas por meio da determinação da massa específica. Segundo Kuo *et al.* (2006) a efetiva obstrução dos poros e poros capilares tende a dificultar a difusão de fluídos através da matriz cimentícia. A técnica foi aplicada nas amostras que não foram expostas aos ensaios de degradação na presença de CO₂.

As análises de picnometria foram realizadas no equipamento *Multipycnometer*, da marca *Quantachrome Instruments*, modelo *MVP-6DC*, utilizando gás N₂, no Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS (LOPE).

4.4.7. Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para avaliar a extensão da alteração química da pasta de cimento devido à interação com o meio corrosivo. A camada mais próxima da superfície tende a ser mais dura que o núcleo do corpo de prova devido à precipitação de carbonato de cálcio nos poros do cimento.

As medidas de microdureza foram realizadas com aplicação de uma carga de 100 g durante um período de 15 segundos, sendo que, para cada região foram realizadas 20 medidas de dureza. Os ensaios foram realizados em um microdurômetro modelo *HMV-2T* da marca *Shimadzu* no laboratório do IPR.

4.4.8. Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados com uma máquina de ensaios universal (tração e compressão) da marca *EMIC*, modelo *PC200I* no

Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia da PUCRS. Foram realizados ensaios de resistência à compressão para cada condição experimental, utilizando no mínimo três corpos de prova, todos pertencentes ao mesmo lote de moldagem. Assim, três ensaios foram realizados para cada pasta, sendo um com corpos de prova que não sofreram degradação e ficaram reservados em um recipiente com água, e os outros dois com corpos de prova que foram expostos aos dois diferentes meios (CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2). Este procedimento visou comparar a resistência à compressão em corpos de prova de mesma idade com e sem degradação.

4.4.9. Medida da Profundidade de Camada Alterada Quimicamente

Por meio da macrografia de uma seção transversal (removida da região central dos corpos de prova) juntamente com uma escala de referência (Figura 4.6) realizou-se a medida da profundidade da camada alterada quimicamente com o auxílio do software *IMAGE J*. Para cada seção foram realizadas 20 medidas e o resultado apresentado na forma de média e desvio padrão.



Figura 4.6 – Macrografia da seção transversal de um corpo de prova com 1 % de OMMT submetido por 56 dias ao meio HS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões dos experimentos realizados neste trabalho.

5.1. Caracterização da Argila e Processo de Troca Catiônica

As amostras de bentonita sódica natural foram recebidas e analisadas com auxílio de um estereomicroscópio e após caracterizadas por meio da técnica de difração de raios X para verificar a esmectita presente. Na Figura 5.1 ilustra-se a morfologia e o tamanho dos grãos da bentonita, bem como os grãos da esmectita (indicados por setas) recobrindo os demais minerais presentes na amostra.



Figura 5.1 - Macrografia dos grãos da amostra de bentonita sódica natural. Os grãos de esmectita são indicados pelas setas vermelhas.

Após o processo de separação das partículas de esmectita, que consistiu em secagem, exposição ao ultrassom e peneiramento, foi recuperada a fração argila da amostra de bentonita, a qual pode ser visualizada na Figura 5.2.

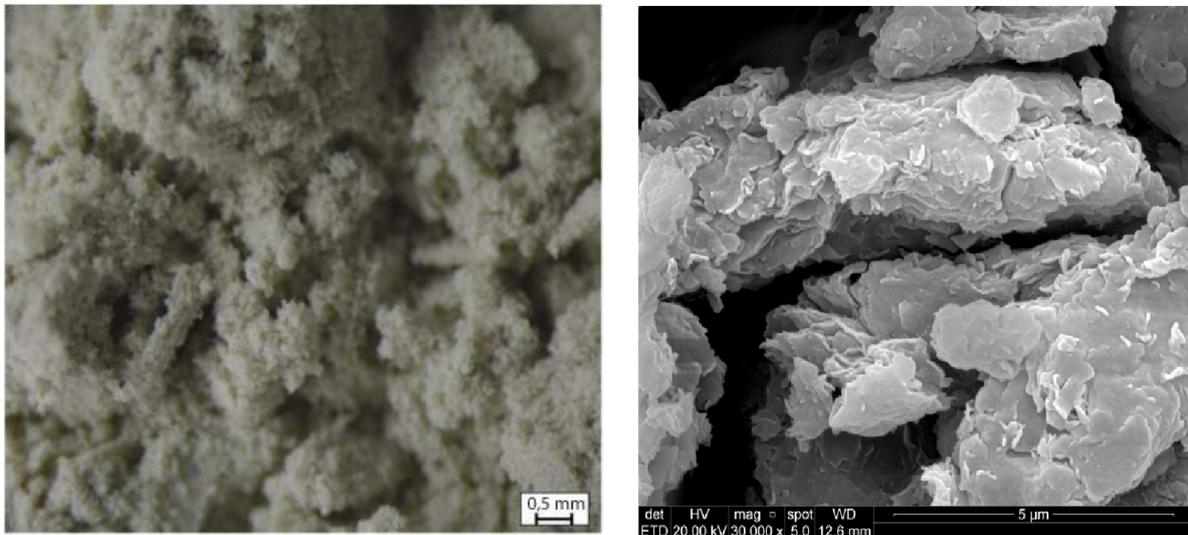


Figura 5.2 – Macrografia dos grãos da fração argila da amostra de bentonita sódica natural.

A Figura 5.3 apresenta o difratograma da bentonita sódica natural indicando a presença de montmorilonita, representada pelo pico característico em aproximadamente 2θ igual a $7,2^\circ$, semelhante ao encontrado por Barbosa *et al.*, 2006 (Figura 3.14), além dos demais minerais.

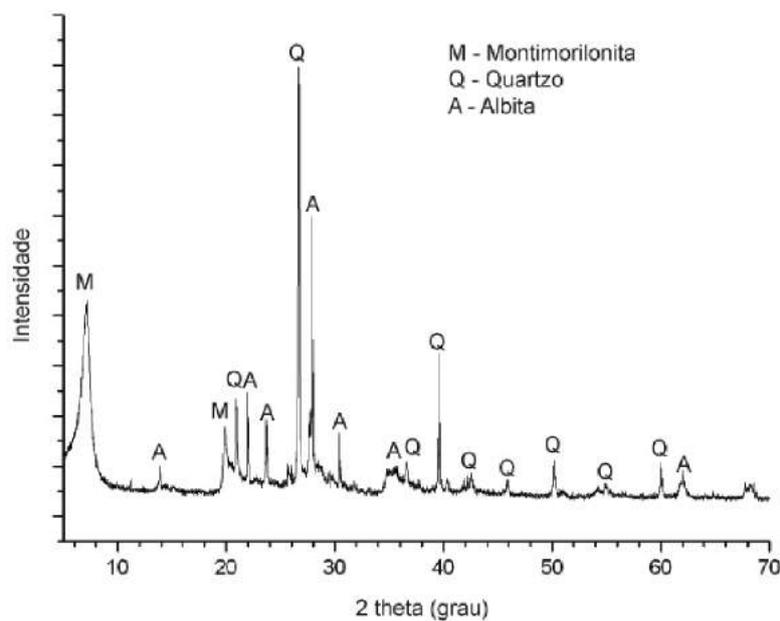


Figura 5.3 - Difratograma da bentonita sódica natural.

Uma amostra da argila foi submetida ao ensaio de capacidade de troca catiônica (CTC) por adsorção de azul de metileno, sendo que a análise indicou um valor correspondente a 90 meq/100 g, dentro da faixa descrita por Nóbrega *et al.* (2006), compreendida entre 80 a 150 meq/100 g de argila. Este resultado indicou a quantidade de íons de Na disponível entre as camadas de argila, os quais foram substituídos posteriormente por outro íon (brometo de hexadeciltrimetil amônio) no processo de troca catiônica, tornando-a organofílica.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Figura 5.4 apresenta os difratogramas de dois processos de troca catiônica realizados para preparação de argila organofílica. Verifica-se que o pico referente à montmorilonita foi deslocado para um ângulo 2θ menor, de $7,2^\circ$ para aproximadamente $4,5^\circ$.

Aplicando a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$), significa que a distância interlamelar aumentou de $12,3 \text{ \AA}$ para $19,6 \text{ \AA}$, o que indica que a substituição do sódio pelo sal quaternário de amônio foi efetuada, o que corrobora com os resultados obtidos por Barbosa *et al.*, 2006 (amostra C - OMMT na Figura 3.14). Ou seja, verificou-se a total substituição do Na por outro íon, tornando as partículas de argila organofílicas aptas para a inclusão na pasta de cimento, conforme Kuo *et al.* (2006).

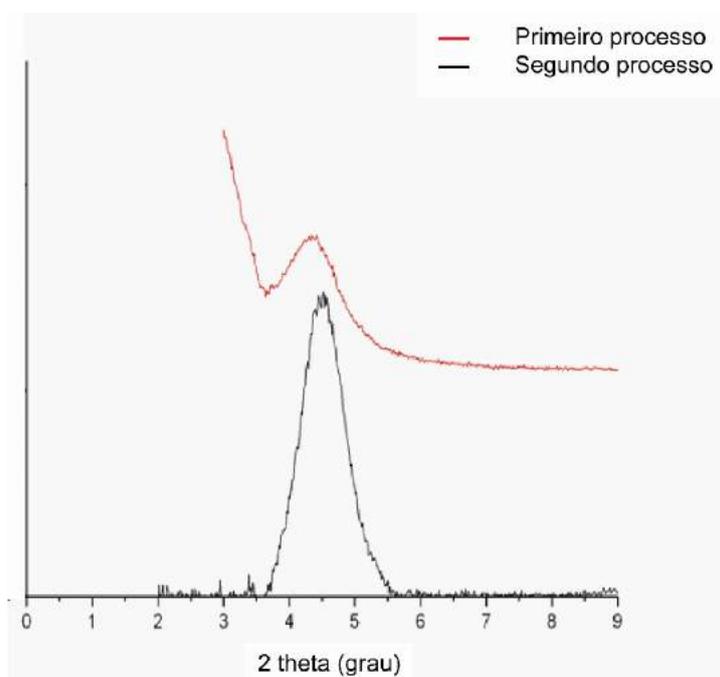


Figura 5.4 – Difratograma da montmorilonita modificada (OMMT).

5.2. Fluidez da Pasta de Cimento

A Figura 5.5 apresenta o diâmetro médio de espalhamento das pastas avaliadas obtidas pelo ensaio de cone de Kanro, com os respectivos desvios padrão. Verifica-se que em relação à pasta padrão, com relação a/c 0,44, a pasta com 1 % de nanossílica apresenta uma diminuição de 26 % e, para as pastas com inclusão de OMMT, nos teores de 0,5, 1 e 2 %, são observadas perdas de fluidez de 13,3, 16,6 e 31,4 %, respectivamente.

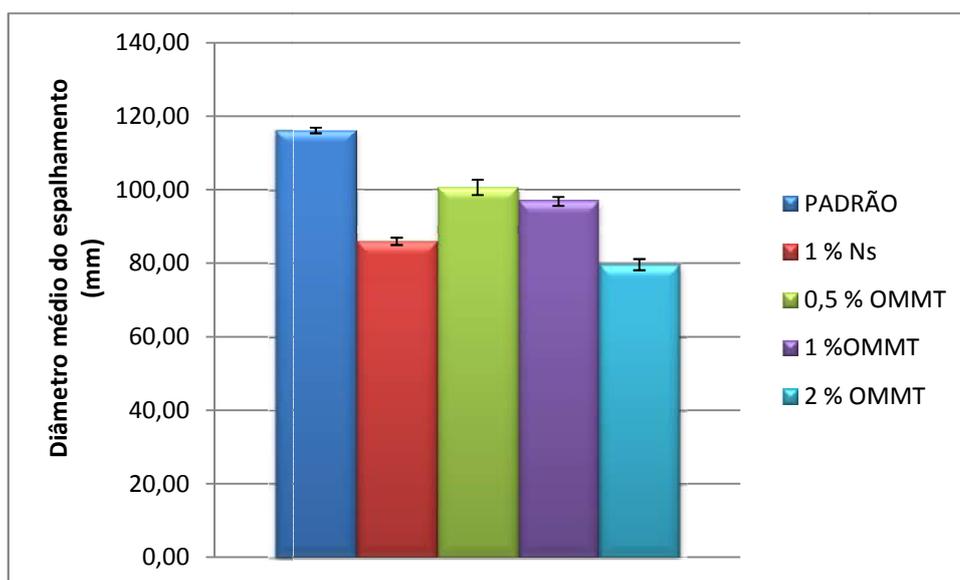


Figura 5.5 – Diâmetro médio de espalhamento, para as diferentes pastas formuladas, obtido pelo ensaio de cone de Kanro.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), o tamanho e forma das partículas empregadas, a descontinuidade da distribuição granulométrica e uma maior quantidade de água contribuem para o aumento da fluidez da pasta de cimento, pois esta propriedade é influenciada pelo atrito entre as partículas dos materiais, pela viscosidade e pela tensão de escoamento.

A alteração no espalhamento das pastas produzidas pode ser explicada em função da inclusão de nanopartículas, pois agem na aglutinação de produtos hidratados, aprisionando água. Ainda, quanto maior a superfície específica das partículas, maior a demanda por água para alcançar uma trabalhabilidade adequada. Desta forma, quanto maior o percentual da adição menor será a fluidez

da pasta de cimento, considerando a manutenção da relação a/c (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 1997).

Considerando uma situação real de completação de um poço, perdas nesta propriedade podem comprometer a operação, aumentando a possibilidade de falhas no preenchimento do espaço anular. Contudo, o uso de aditivos é usual na indústria de petróleo para corrigir a fluidez, entre outras propriedades da pasta (Nelson, 1990).

5.3. Massa específica dos Corpos de Prova Não Reagidos

A Figura 5.6 apresenta os valores de massa específica obtidos por picnometria à gás para os corpos de prova sem reação logo após o período de cura.

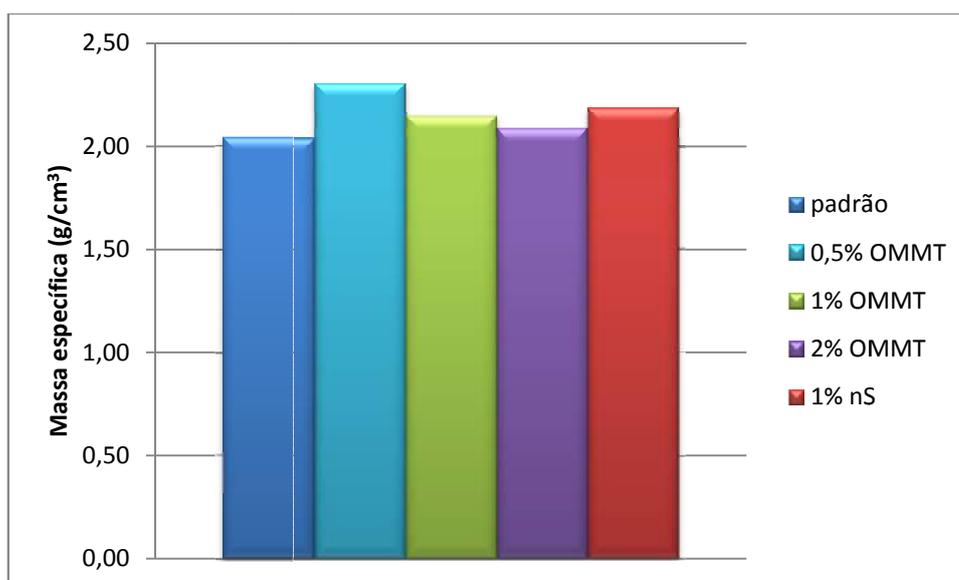


Figura 5.6 – Massa específica dos corpos de prova para as diferentes pastas avaliadas.

Verificou-se que ocorreu uma densificação da matriz com a inclusão de nanopartículas, possivelmente pelo aumento das reações pozolânicas que estas promovem, produzindo uma quantidade maior de C-S-H, diminuindo a água livre.

Observou-se que com a inclusão de OMMT, a massa específica aumentou, em relação à pasta padrão, em 13, 5 e 2,5 % para as pastas com 0,5, 1 e 2 % de

nanopartículas, respectivamente, ou seja, a medida em que se aumentou o teor de OMMT, ocorreu uma menor densificação da matriz.

Se comparadas as pastas com inclusão de diferentes tipos de partículas, porem com o mesmo teor (1 %), observou-se um acréscimo de aproximadamente 5 e 7 % para as pastas com OMMT e nanossílica, respectivamente.

A formação de vazios no interior da pasta de cimento normalmente está associada à evaporação de água livre, ou seja, o volume de poros é dependente da quantidade de água adicionada no início do processo de hidratação e do grau de hidratação do cimento. Ao final do período de pega, a pasta adquire um volume estável, que segundo o modelo de Powers corresponde à soma dos volumes de cimento e de água, e ainda, demonstra que a relação de a/c de 0,32 é ideal para ausência de vazios capilares, ou seja, valores acima desta relação resultam em água livre e conseqüentemente poros após sua evaporação, reduzindo a resistência mecânica (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 1997).

5.4. pH da Solução Antes e Após Ensaio de Degradação

A Figura 5.7 apresenta o valor médio das medidas do pH da água utilizada e da solução resultante dos ensaios de degradação, realizadas em três momentos distintos: (água deionizada) antes de entrar em contato com os corpos de prova (Inicial); após 3 horas em contato com os 10 corpos de prova dentro do reator e sem a presença de CO_2 (Equilíbrio); e após o ensaio de degradação na presença de CO_2 (Final).

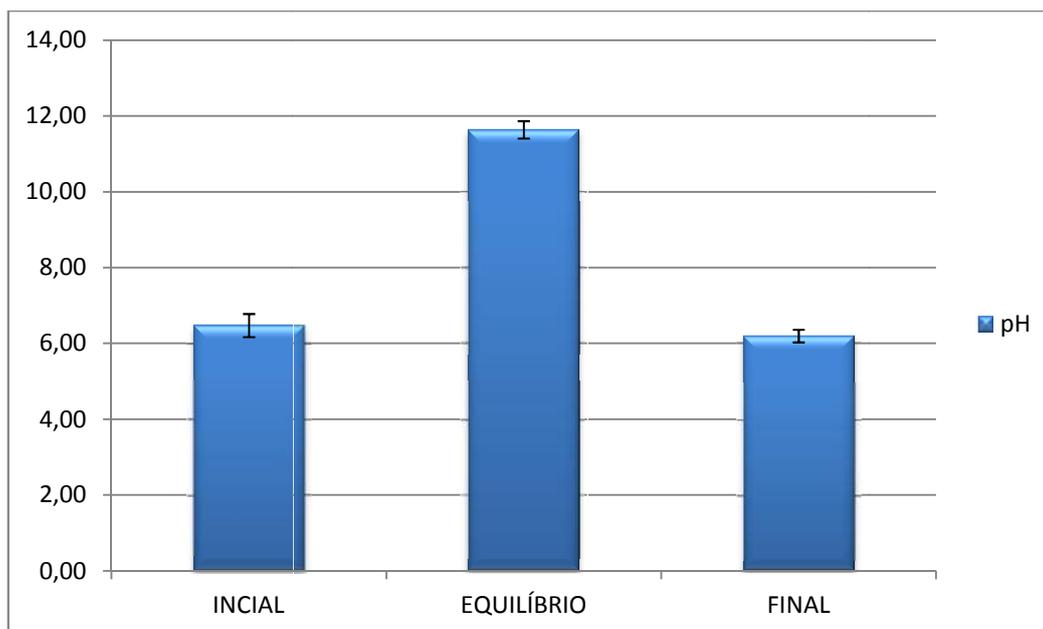


Figura 5.7 – Gráfico das médias das medidas de pH dos experimentos realizados.

Observa-se que o pH da água evoluiu de valores próximos de 6,0 para valores em torno de 11,5 (alcalino) após o contato de 3 horas com os corpos de prova. Este aumento é devido a dissolução do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente na pasta de cimento, o que eleva a concentração de íons OH^- na solução. Ao término dos experimentos de degradação, o pH da solução resultante apresentou novamente valores próximos de 6,0. Esta redução do pH da solução restante dos ensaios de degradação da pasta de cimento é um indicativo do consumo do hidróxido de cálcio no processo de carbonatação.

5.5. Alterações Macro e Microestruturais

Independentemente da pasta submetida ao ensaio de degradação, ocorreram alterações nos corpos de prova decorrentes da reação com CO_2 supercrítico, entre elas a mudança de cor na superfície externa e nas seções longitudinais dos corpos de prova. A Figura 5.8 apresenta a comparação entre corpos de prova reagidos em ambos meios (HS e CSC) e um não reagido. Na Figura 5.9 à Figura 5.14 ilustram-se as seções longitudinais dos corpos de prova, de diferentes pastas, reagidos em água saturada com CO_2 e em CO_2 supercrítico úmido, em diferentes períodos de reação.



Figura 5.8 – Corpos de prova reagidos em HS e CSC e não reagido.

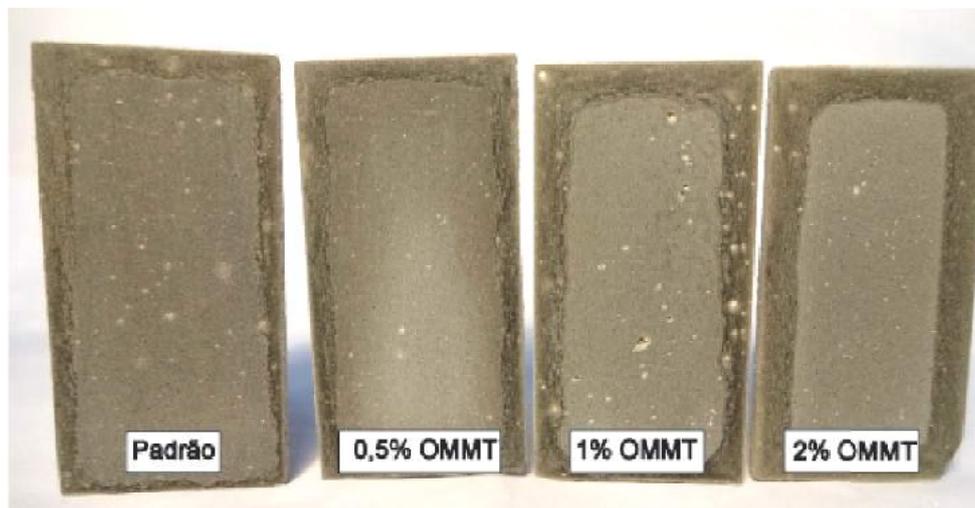


Figura 5.9 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 7 dias.

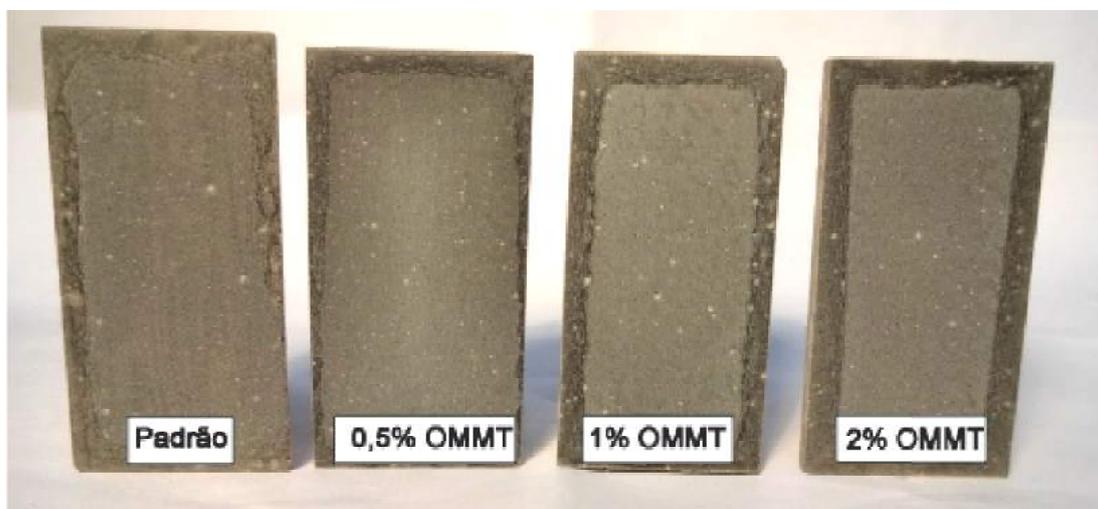


Figura 5.10 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 7 dias.

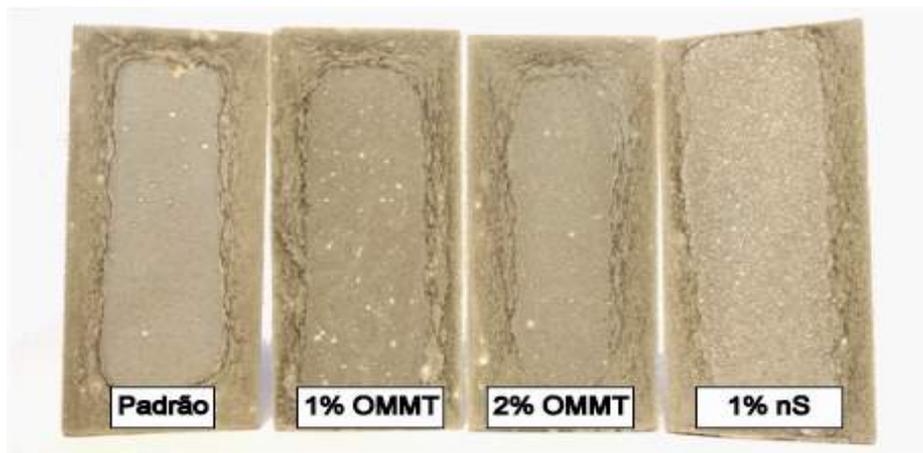


Figura 5.11 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 21 dias.

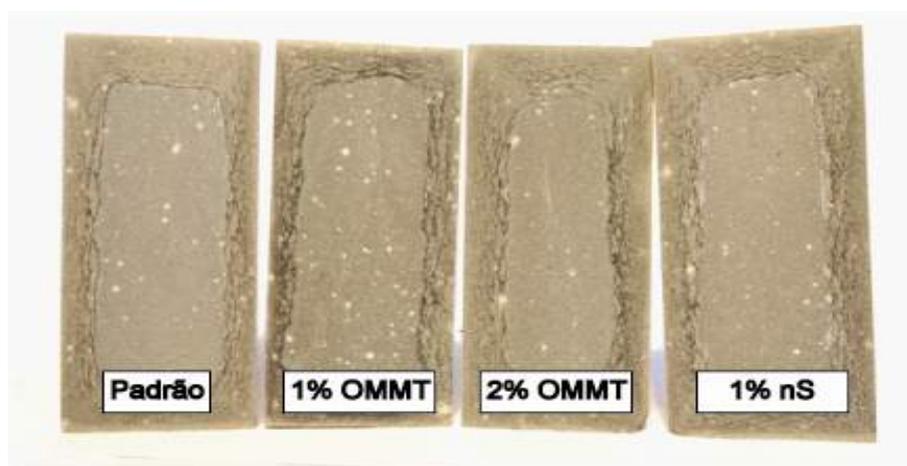


Figura 5.12 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 21 dias.

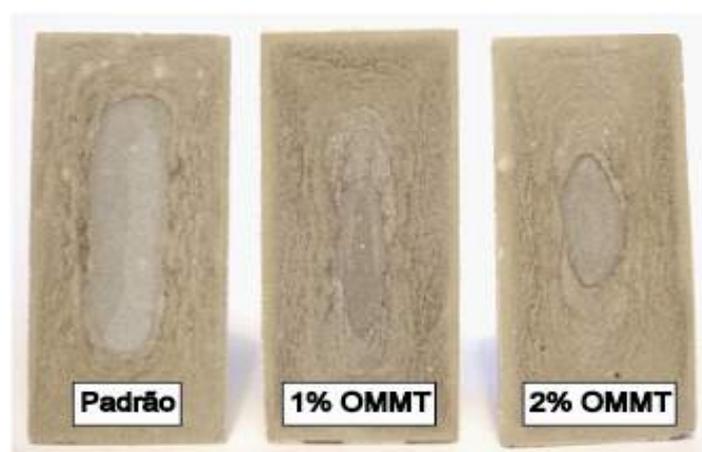


Figura 5.13 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em HS por 56 dias.

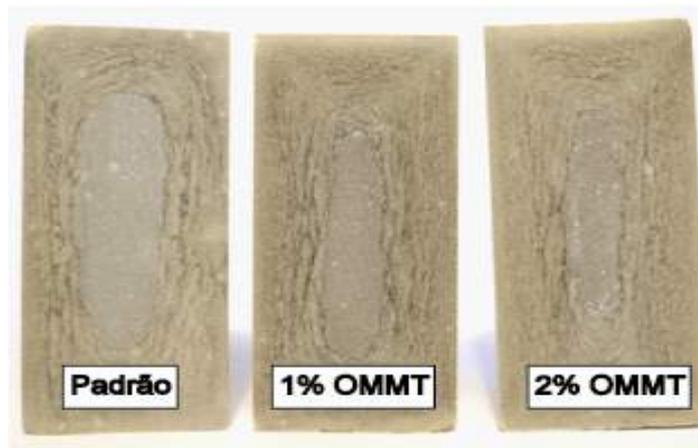


Figura 5.14 – Seção longitudinal dos corpos de prova reagidos em CSC por 56 dias

A camada alterada quimicamente em função do processo de degradação por CO_2 corresponde à borda com coloração diferente (cinza escuro) do núcleo observada nas seções longitudinais. Verifica-se, através das macrografias, que visivelmente ocorreu um aumento da camada modificada, devido ao processo de carbonatação, nos corpos de prova com inclusão de nanopartículas pozolânicas, com exceção dos ensaios realizados com corpos de prova com adição de 0,5 % de OMMT. Objetivava-se promover a redução ou tamponamento dos poros capilares com a inserção de nanopartículas, reduzindo assim a migração da solução para o interior da matriz e, conseqüentemente, o aumento da resistência ao ataque ácido. Devido ao caráter pozolânico das nanopartículas, estas quando em contato com a água e o hidróxido de cálcio combinam-se e formam uma quantidade maior de C-S-H, responsável pelo adensamento da matriz. Por outro lado, o consumo do hidróxido de cálcio nas reações pozolânicas, reduz a reserva alcalina da matriz e da solução dos poros, favorecendo assim o avanço da frente de degradação (Çolak, 2003; Mehta e Monteiro, 2008).

Na Figura 5.15 são apresentadas as micrografias das diferentes zonas das seções transversais, evidenciando o perfil de avanço das frentes de carbonatação. Verifica-se na borda, uma região mais porosa (bicarbonatada) com precipitação de cristais de carbonato de cálcio na superfície, seguido da região carbonatada (*paleofronts*) e por fim uma zona de transição entre o núcleo íntegro e as zonas alteradas quimicamente.

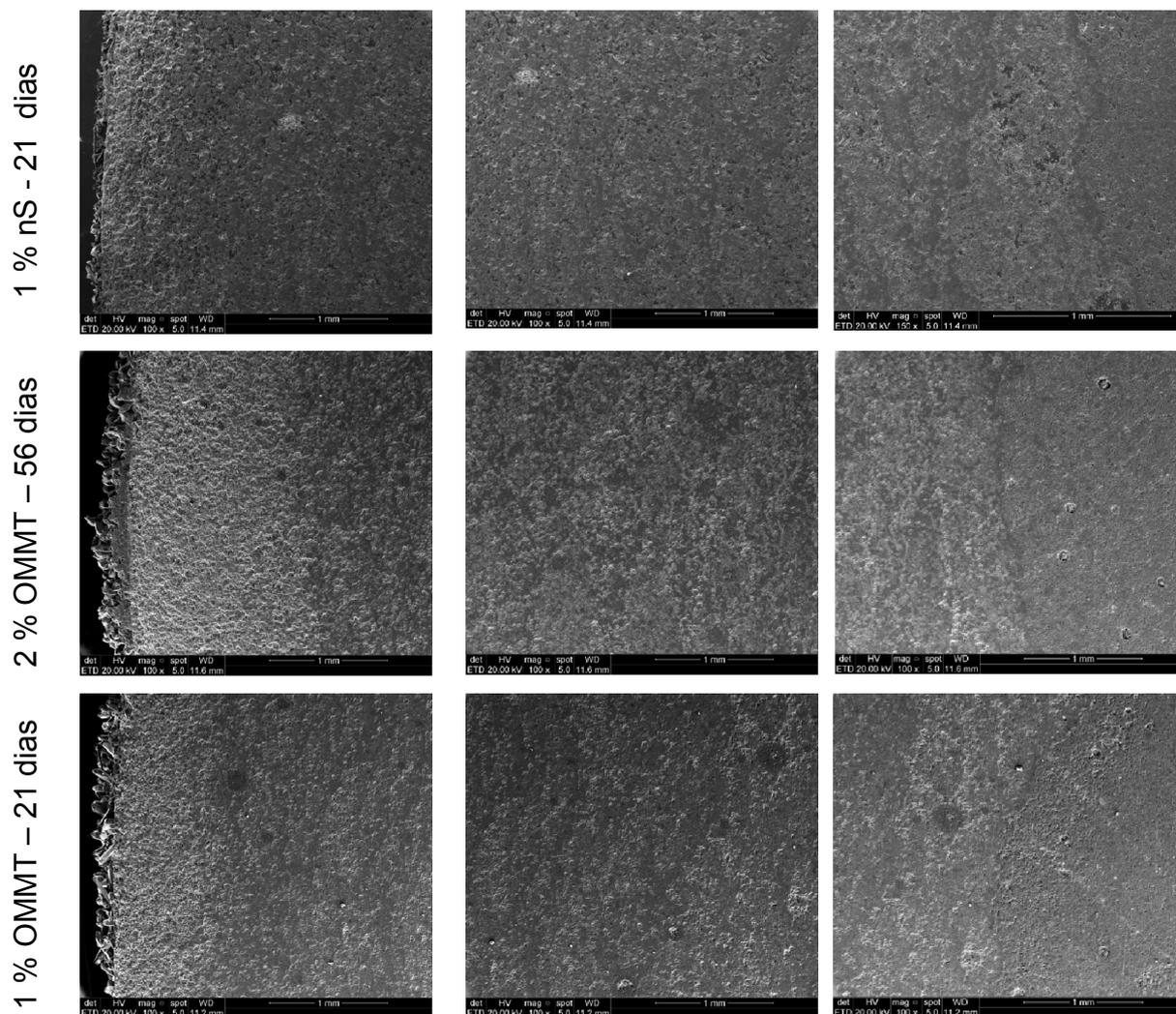


Figura 5.15 – Perfis de avanço da frente de carbonatação para diferentes amostras.

Na Figura 5.16 são apresentadas as vistas de duas amostras submetidas a técnica de microtomografia de raios X, evidenciando também as diferentes zonas formadas devido ao processo de degradação promovido pelo meio rico em CO_2 , sendo que as regiões mais claras correspondem à regiões de mais alta densidade.

Na Figura 5.17 são apresentadas as microestruturas dos núcleos dos corpos de prova, evidenciando a diferença entre as estruturas devido à presença das nanopartículas. Verifica-se que a amostra padrão apresenta uma matriz mais porosa, se comparada às com adição de OMMT e nanossílica.

Na Figura 5.18 pode ser observada a precipitação de cristais de carbonato de cálcio na superfície do corpo de prova.

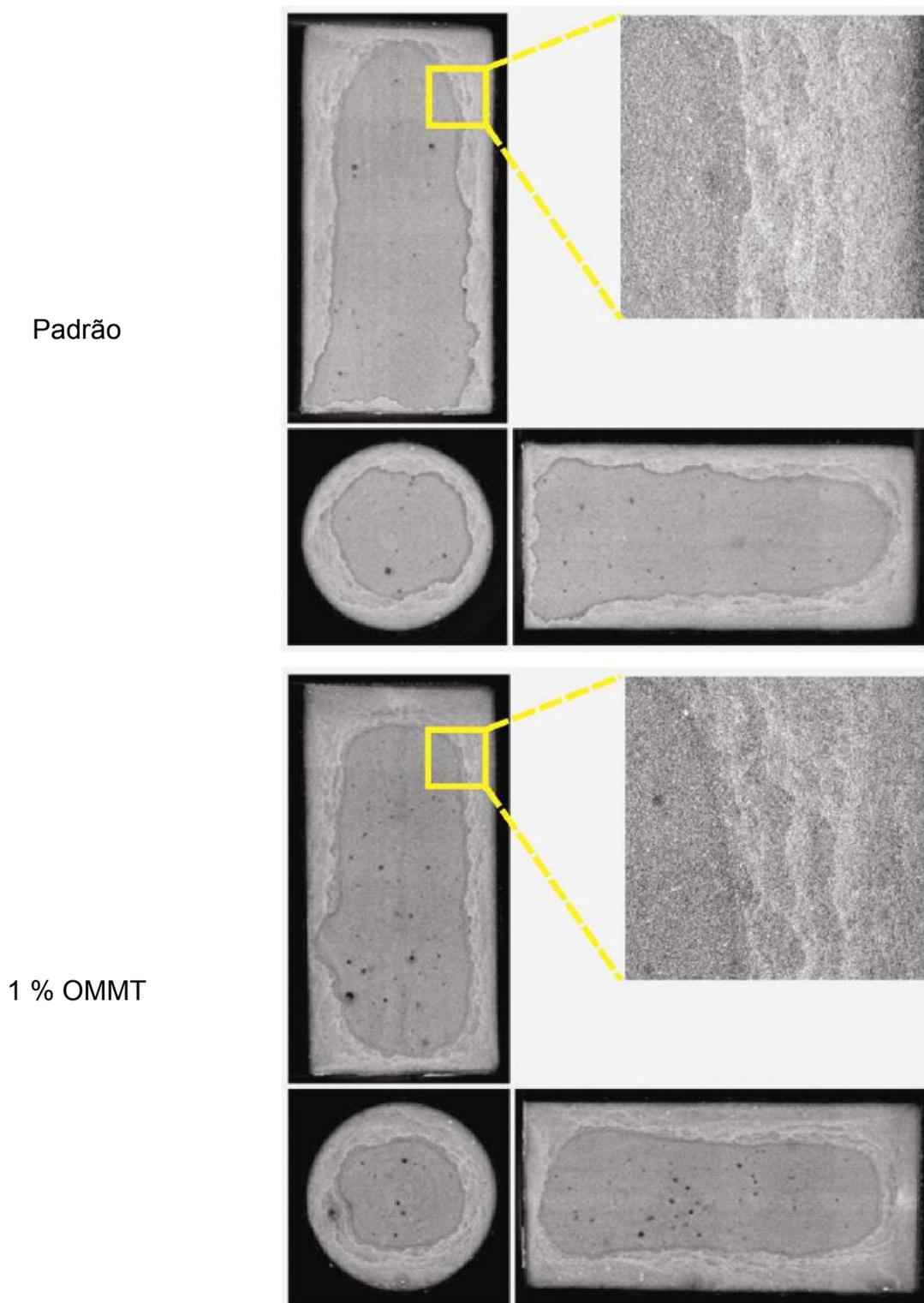
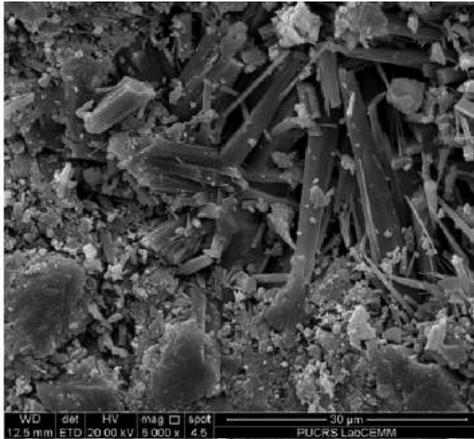
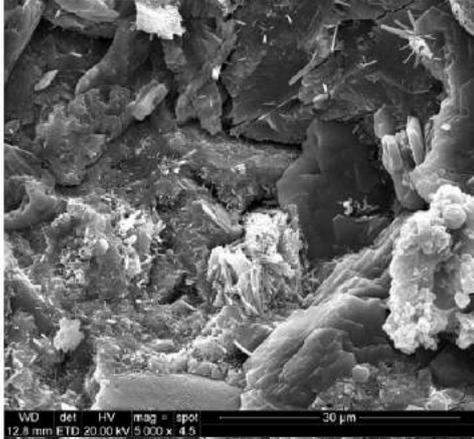


Figura 5.16 – Vistas em corte obtidas através da técnica de microtomografia realizada em diferentes amostras – padrão e com adição de 1 % de OMMT. EDITAR

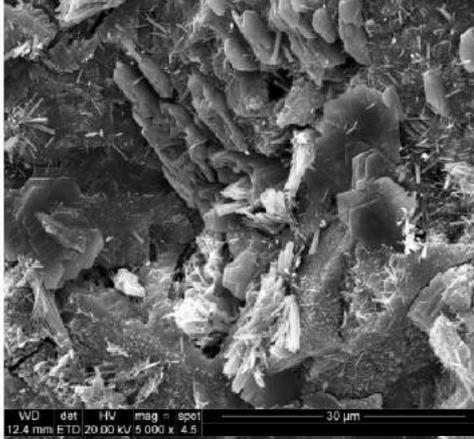
Padrão



1 % OMMT



2 % OMMT



1 % Nanossílica

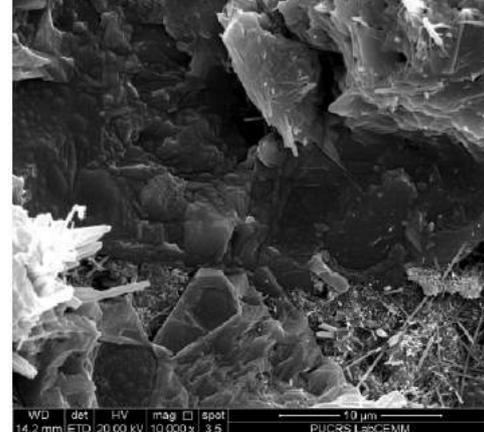
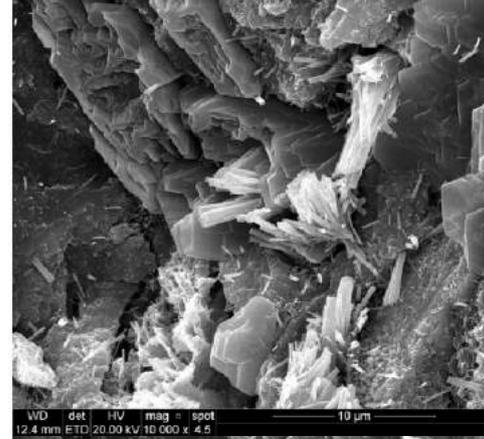
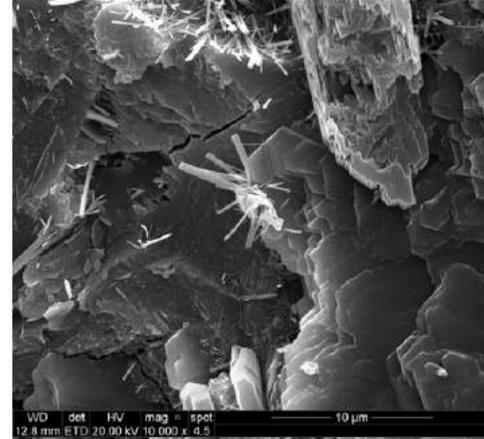
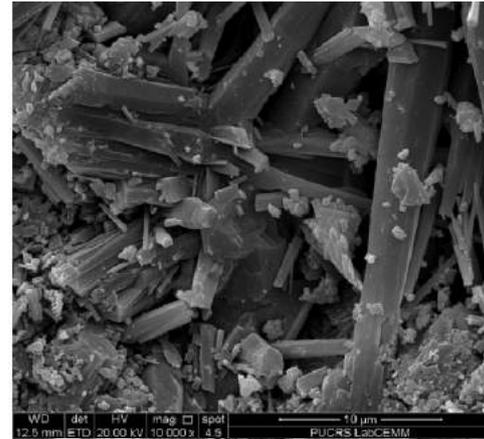
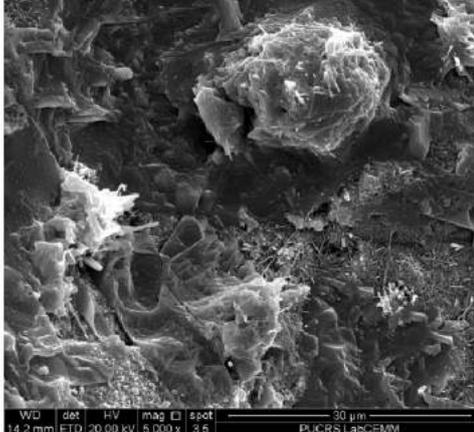
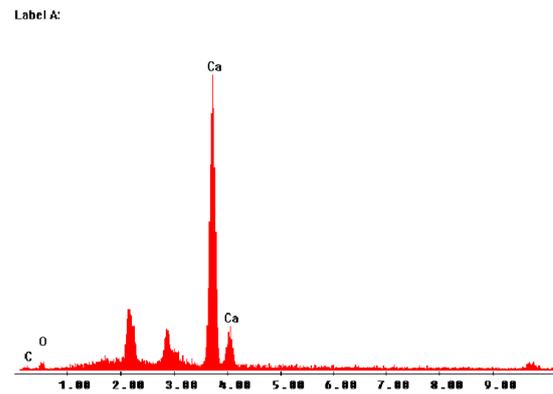
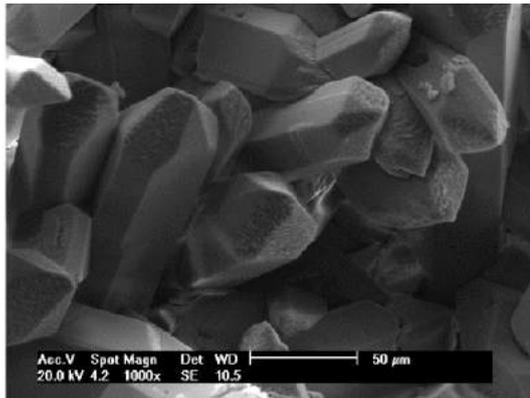
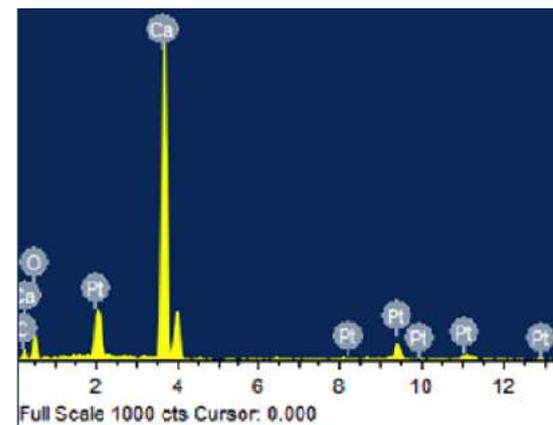
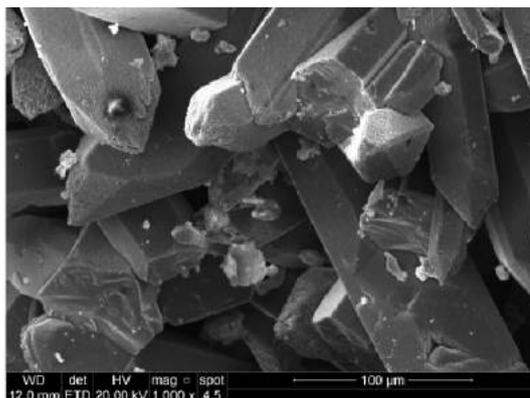


Figura 5.17 – Micrografias dos núcleos evidenciando as diferenças de estrutura e porosidade devido à adição de nanopartículas.

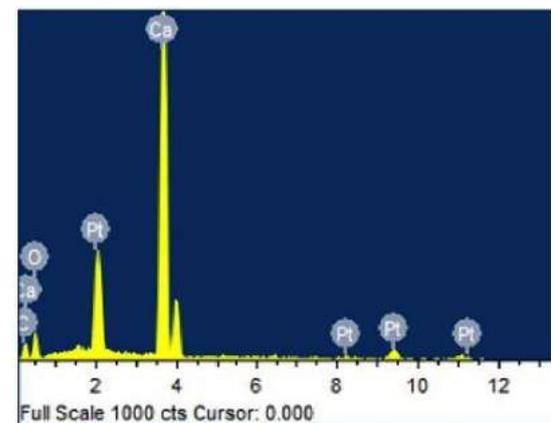
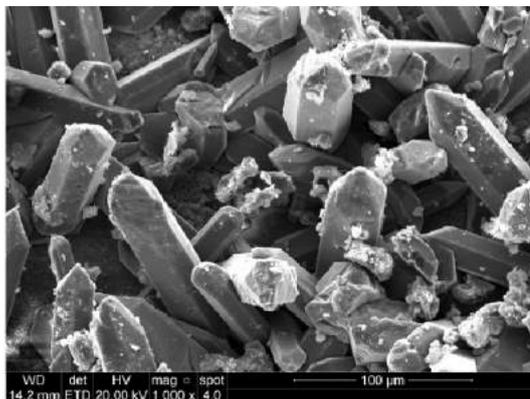
Padrão



1 % OMMT



2 % OMMT



1 % Nanossilica

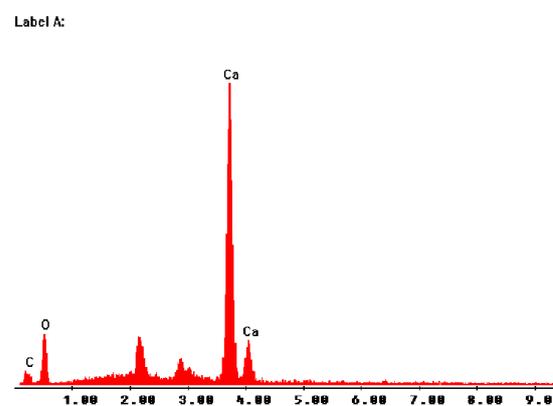
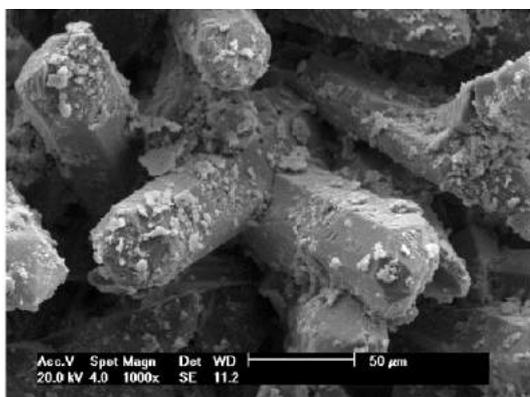


Figura 5.18 – Micrografia da superfície e respectivo espectro de EDS evidenciando a precipitação de CaCO_3 .

Os difratogramas de raios X das amostras de pasta de cimento padrão e da camada alterada quimicamente de um corpo de prova exposto por 21 dias em água saturada por CO₂ são apresentados na Figura 5.19.

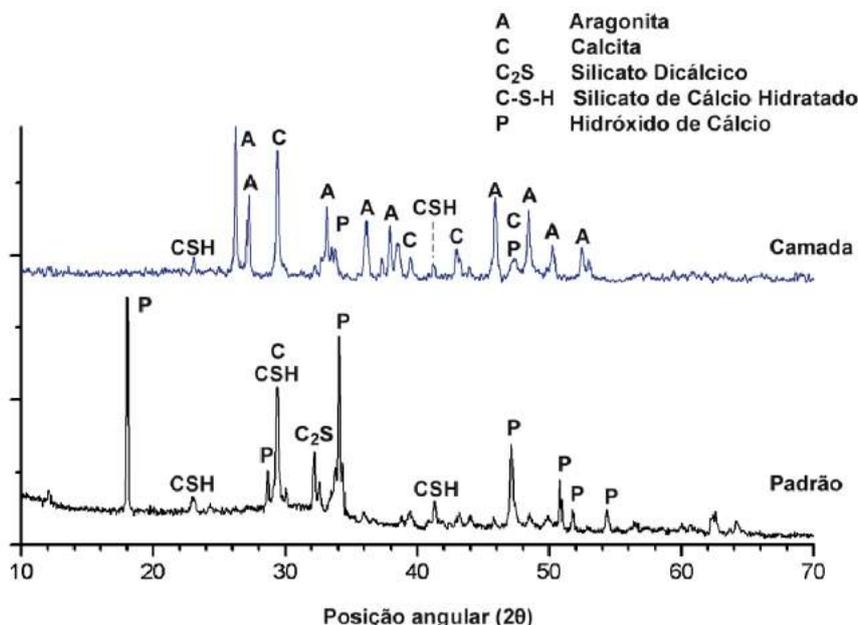


Figura 5.19 – Difratogramas de raios X do núcleo da pasta padrão e camada degradada.

Para a pasta padrão, o difratograma indica a presença dos principais componentes hidratados, hidróxido de cálcio (P - portlandita) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além da presença de componentes não hidratados (C₂S) e carbonato de cálcio. Segundo Le Saoût *et al.* (2006) o pico difuso entre 28 ° e 30 ° de 2θ é correspondente ao C-S-H. A presença de C₂S é justificada pela velocidade com que a hidratação ocorre, pois segundo Nelson (1990), a hidratação completa do cimento deve ocorrer somente após um ano de cura.

No difratograma referente à camada quimicamente alterada no ensaio realizado em água saturada por CO₂ destaca-se a presença de grande quantidade de carbonato de cálcio com diferentes morfologias, ortorrômbica para aragonita (A) e romboédrica para calcita (C). Tal observação está de acordo com as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, Figura 5.18, as quais também evidenciam grande quantidade de carbonato de cálcio depositado sobre a superfície das amostras.

A presença de grande quantidade de carbonato de cálcio é atribuída ao processo de carbonatação da pasta de cimento, no qual os produtos hidratados, sobretudo o hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado são consumidos pelo ataque ácido promovido pelo CO_2 dissolvido na água, como descrito por Dalla Vecchia (2009) e Barlet-Gouédard *et al.* (2007). Quando se compara os difratogramas da pasta padrão com o difratograma da camada alterada quimicamente este processo fica evidente, pois não são identificados ou encontram-se fortemente atenuados os picos referentes ao hidróxido de cálcio.

Na Figura 5.20 são apresentados os difratogramas dos corpos de prova de pasta de cimento com inclusão de OMMT e camadas degradadas para diferentes condições de ensaio (tempo, meio reacional e material e percentual de adição).

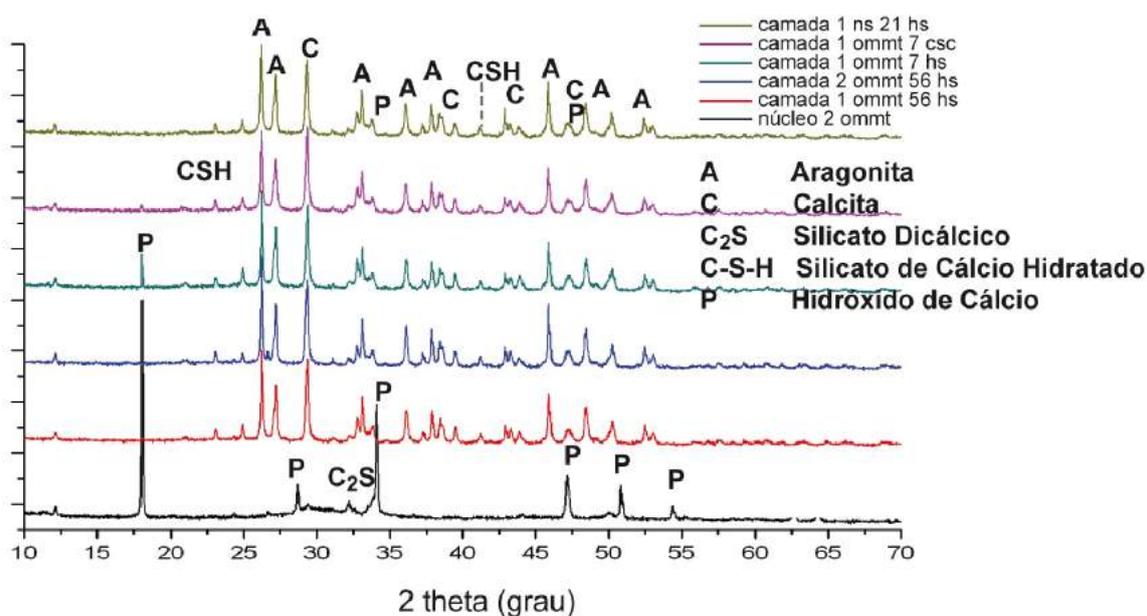


Figura 5.20 – Difratogramas de raios X de diferentes corpos de prova com adição de nanopartículas e diferentes tempos de exposição ao CO_2 .

O difratograma do núcleo da pasta de cimento com inclusão de 2 % de OMMT apresenta os mesmos picos do difratograma da pasta padrão, destacando-se a presença do hidróxido de cálcio (P) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Análogo ao difratograma do núcleo, os difratogramas das camadas degradadas também apresentam os mesmos componentes (calcita e aragonita)

observados no difratograma da camada da pasta padrão, indicando que o mecanismo de carbonatação ocorreu de maneira semelhante. Destaca-se que nos difratogramas dos ensaios realizados por um período de 7 dias, verifica-se a presença de hidróxido de cálcio, sugerindo que o esgotamento deste componente ocorre com períodos maiores de exposição ao CO₂.

Destaca-se ainda a ausência do pico de OMMT em 2 θ igual a 4,5°, pois segundo Chang *et al.* (2007), devido a sua estrutura, pode ser classificado como um bom material pozolânico, sendo incorporado a matriz cimentícia, associado ainda com o baixo teor de partículas presente na mistura.

A Tabela 5.1 apresenta a média e desvio padrão da profundidade da camada degradada resultante da exposição dos corpos de prova à água saturada com CO₂ (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC), determinada com auxílio do software *Image J* nas seções transversais dos corpos de prova.

Tabela 5.1 – Profundidade da camada degradada (mm).

Ensaio	Meio	Tempo (dias)		
		7	21	56
Padrão	HS	2,8 ± 0,2	3,8 ± 0,3	6,2 ± 0,6
	CSC	2,0 ± 0,3	3,5 ± 0,3	6,0 ± 0,4
1% nano SiO ₂	HS	-	6,0 ± 0,6	-
	CSC	-	4,9 ± 0,3	-
0,5% OMMT	HS	2,0 ± 0,2	-	-
	CSC	2,0 ± 0,3	-	-
1% OMMT	HS	3,9 ± 0,2	4,5 ± 0,6	6,9 ± 0,8
	CSC	2,6 ± 0,3	3,8 ± 0,5	7,7 ± 0,9
2% OMMT	HS	3,6 ± 0,4	5,1 ± 0,4	7,2 ± 0,6
	CSC	3,1 ± 0,2	4,8 ± 0,4	8,4 ± 1,7

A Figura 5.21 apresenta as seções transversais dos corpos de prova da pasta padrão. Na Figura 5.22, as seções dos corpos de prova com 1 % de OMMT e na Figura 5.23, com 2 % de OMMT.

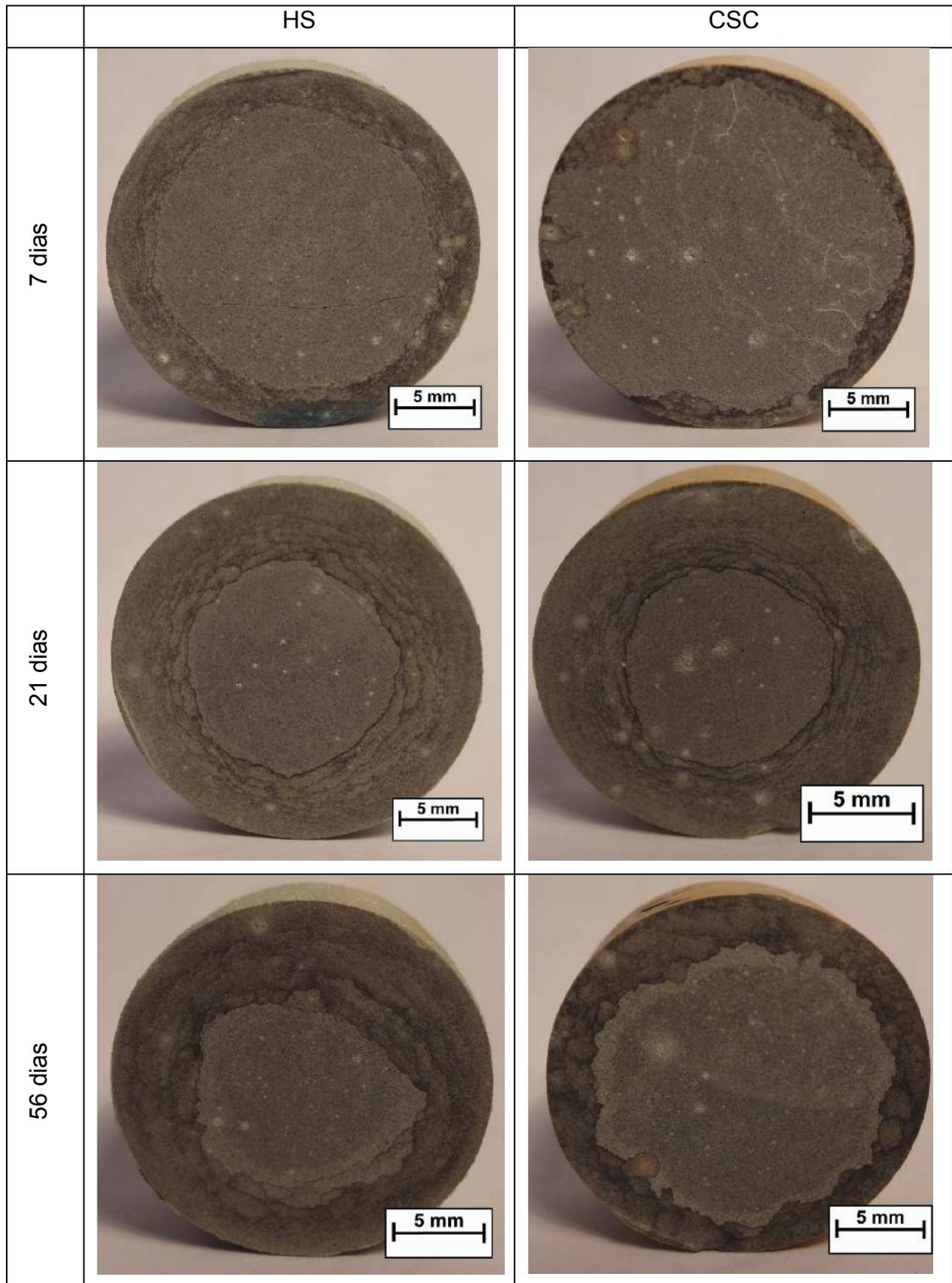


Figura 5.21 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta padrão, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.

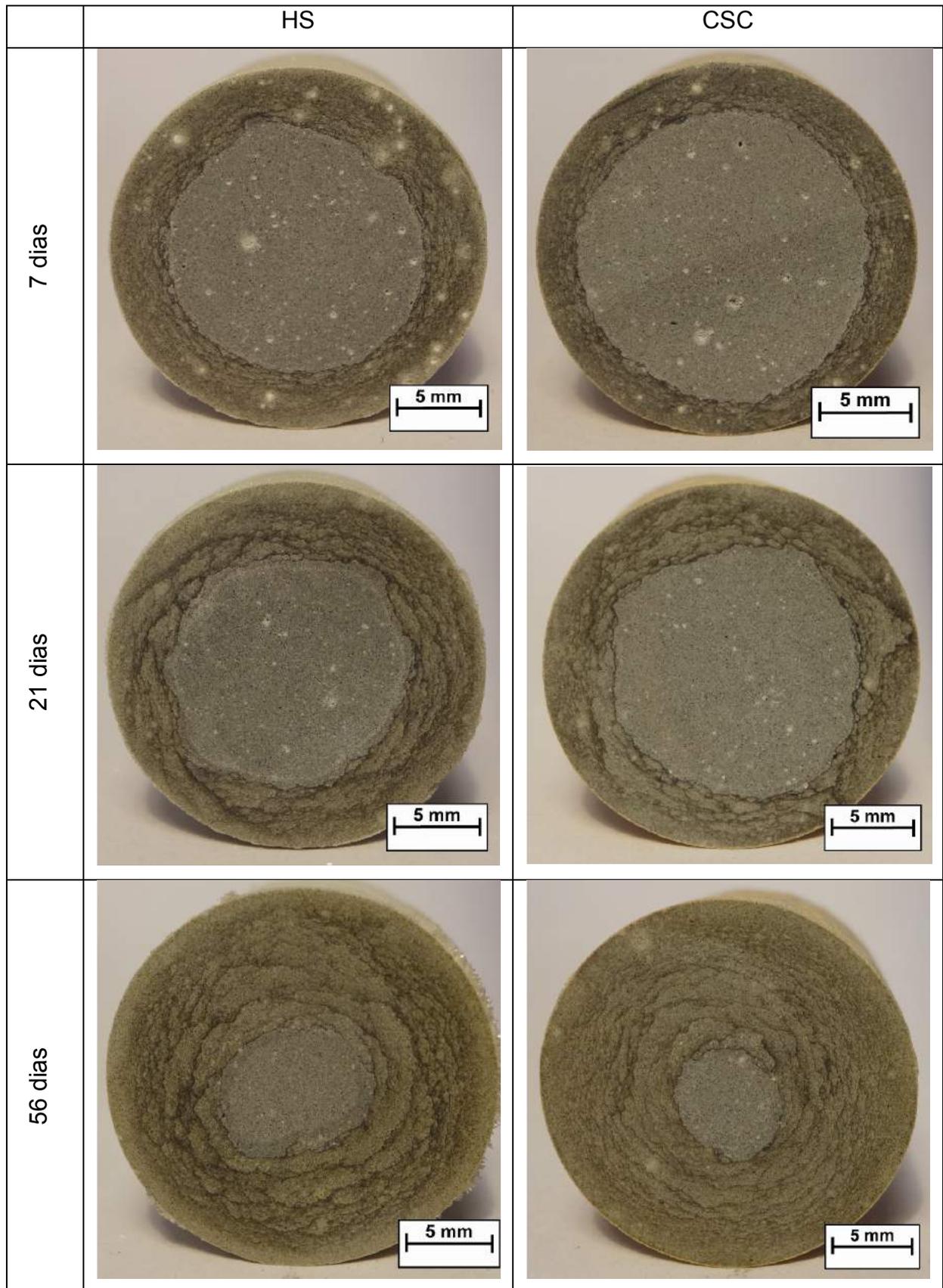


Figura 5.22 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 1 % de OMMT, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.

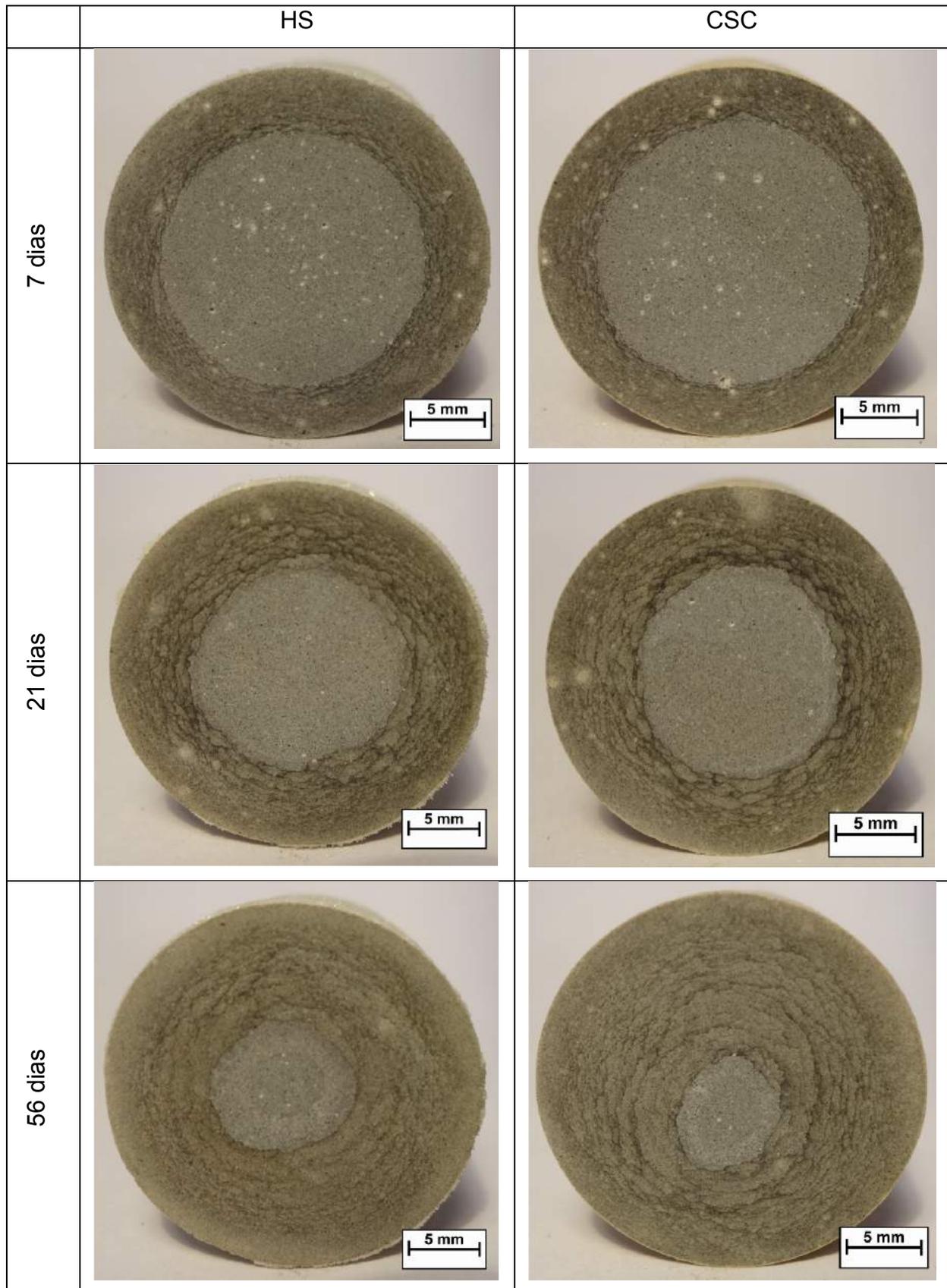


Figura 5.23 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 2 % de OMMT, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.

Na Figura 5.24 são apresentadas as seções transversais dos corpos de prova com 0,5 % de OMMT.

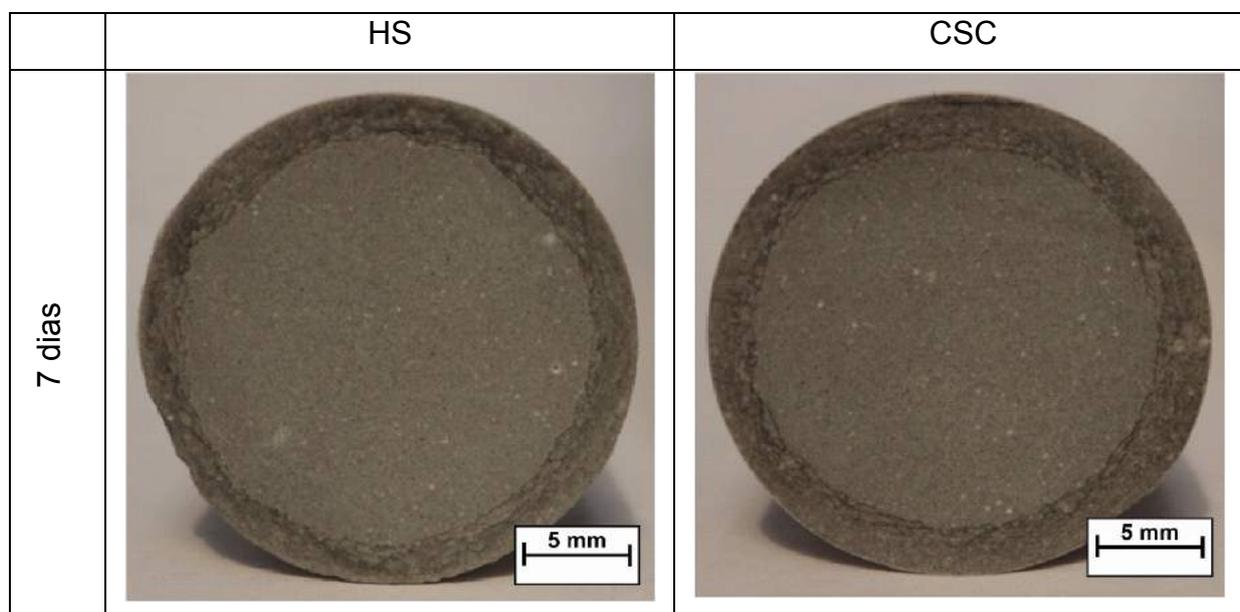


Figura 5.24 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 0,5 % de OMMT, reagidos em HS e CSC durante 7 dias.

Na Figura 5.25 são apresentadas as seções dos corpos de prova com inclusão de 1 % de nanossílica.

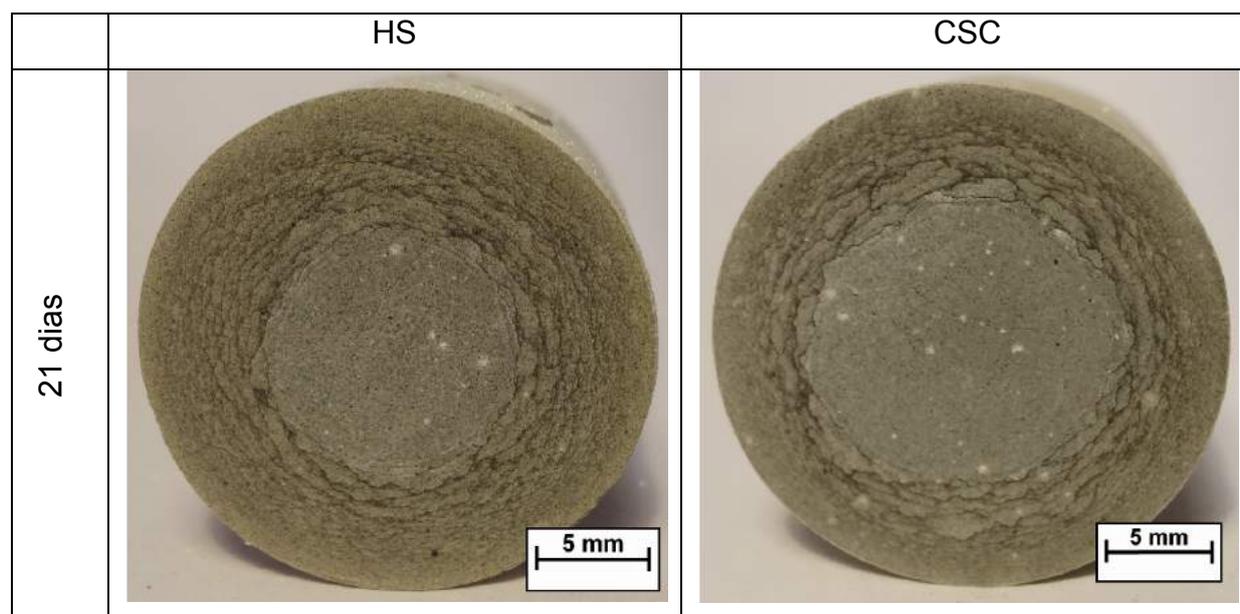


Figura 5.25 – Seções transversais dos corpos de prova de pasta de cimento com 1 % de nanossílica, reagidos em HS e CSC em diferentes tempos.

A Figura 5.26 apresenta o gráfico da profundidade de camada alterada em função do tempo, para ambos os meios (HS e CSC). A camada modificada quimicamente é composta por diferentes zonas, na borda se verifica uma região mais porosa (bicarbonatada) com precipitação de cristais de carbonato de cálcio na superfície, seguido da região carbonatada (*paleofronts*) e por fim uma zona de transição entre o núcleo íntegro e as zonas alteradas quimicamente.

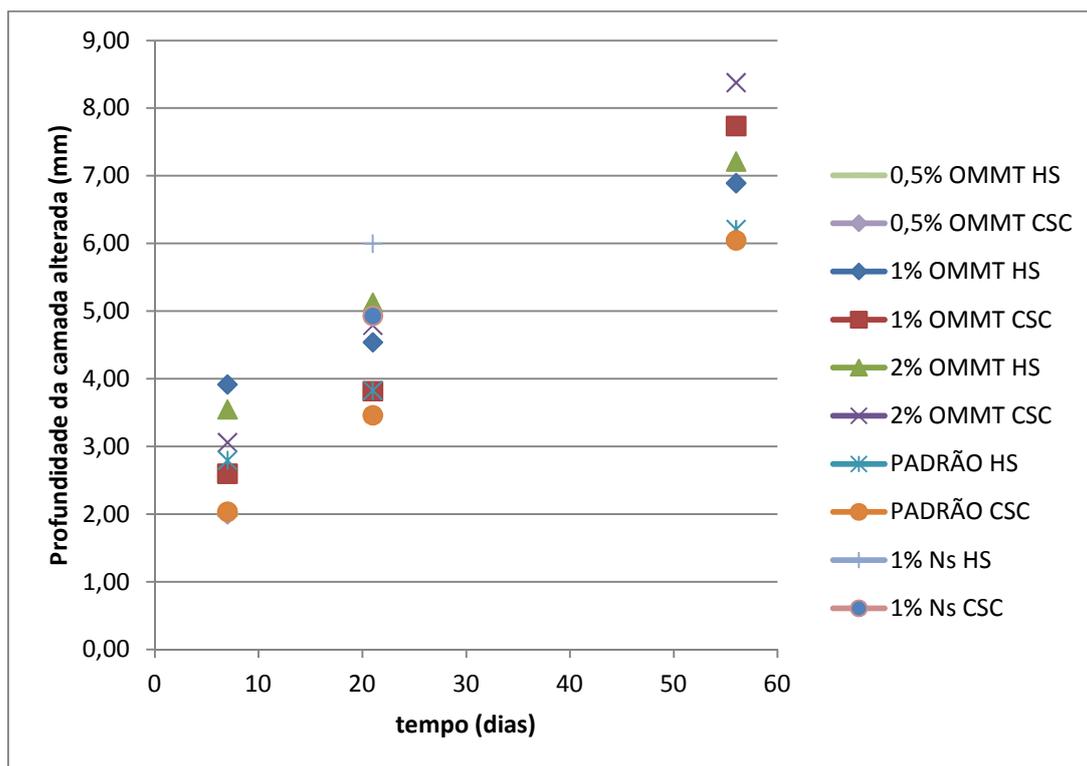


Figura 5.26 - Gráfico da profundidade da camada degradada em função do tempo.

Observa-se, de modo geral, que a inclusão de nanopartículas pozolânicas (OMMT e nanossílica) na pasta de cimento promove um aumento da camada alterada quimicamente. Devido ao caráter pozolânico das nanopartículas, ocorre o consumo do hidróxido de cálcio nas reações pozolânicas, reduzindo a reserva alcalina da matriz e da solução dos poros, favorecendo assim o avanço da frente de degradação (Çolak, 2003; Mehta e Monteiro, 2008).

Verifica-se ainda que até 21 dias de reação, o meio HS foi mais agressivo para todas as pastas, ou seja, provocou a alteração de uma camada mais espessa. Já os resultados das reações em 56 dias para ambas as pastas com inclusão de

OMMT apresentam a inversão deste comportamento entre os meios HS e CSC, ou seja, o meio CSC mostrou-se mais agressivo. Para a pasta padrão, não foi verificada esta inversão.

Uma possível formação da etringita tardia, oriunda das altas temperaturas envolvidas, a qual se distingue das demais por apresentar um processo de formação diferente, ou seja, decomposição térmica (ou não formação) da etringita primária e (re) precipitação de microcristais de etringita na pasta de cimento endurecida, causando sua expansão e fissuração, pode ter contribuído para o aumento da velocidade de avanço da frente de degradação (ver Figura 5.17).

Contudo, para a pasta com 0,5 % de OMMT reagida no meio HS durante 7 dias, verificou-se uma redução de aproximadamente 28,6 %, resultado que corrobora com o trabalho realizado por Chang *et al.* (2007), no qual as propriedades avaliadas foram potencializadas para teores de adição inferiores à 1 %. Isso pode ser explicado em função da densificação da matriz cimentícia, que para esta pasta apresentou maior massa específica (2,31 g/m³).

Segundo Barlet-Gouédard *et al.* (2007), o processo de carbonatação na pasta de cimento é regido por difusão, e pode ser modelado por uma equação linear em função da raiz quadrada do tempo.

A Figura 5.27, a Figura 5.28 e a Figura 5.29 apresentam os valores das profundidades de camada quimicamente alterada em função da raiz quadrada do tempo de exposição, para a pasta padrão, pasta com inclusão de 1 % de OMMT e 2 % de OMMT, respectivamente, em ambos os meios: água saturada com CO₂ (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC).

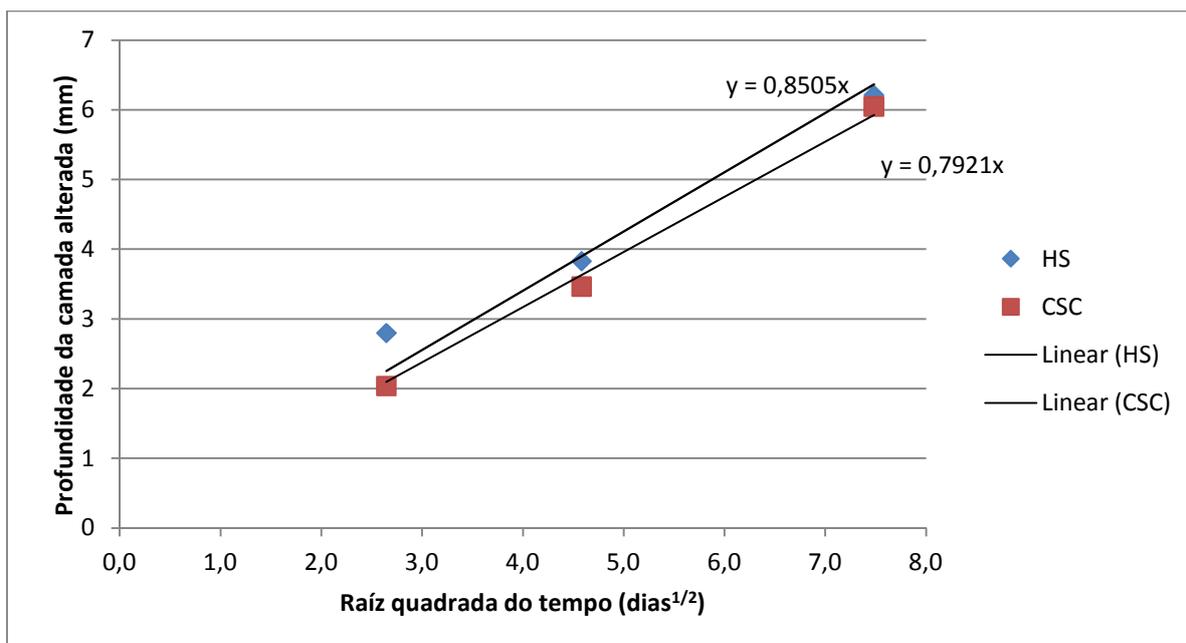


Figura 5.27 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta padrão expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.

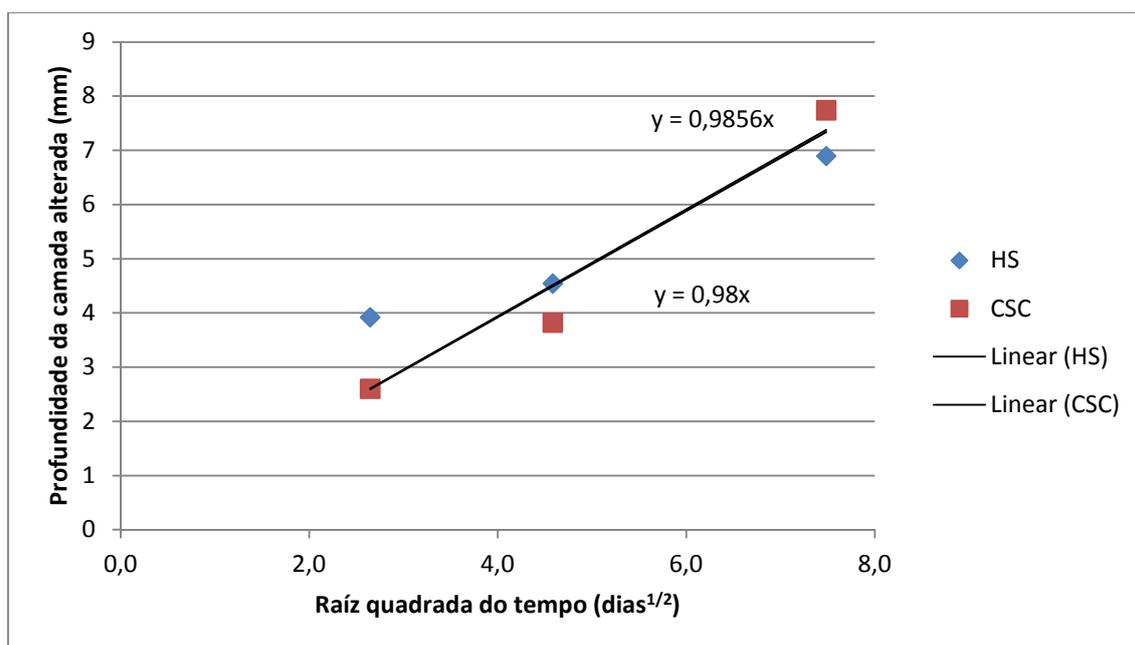


Figura 5.28 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta com inclusão de 1 % de OMMT expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.

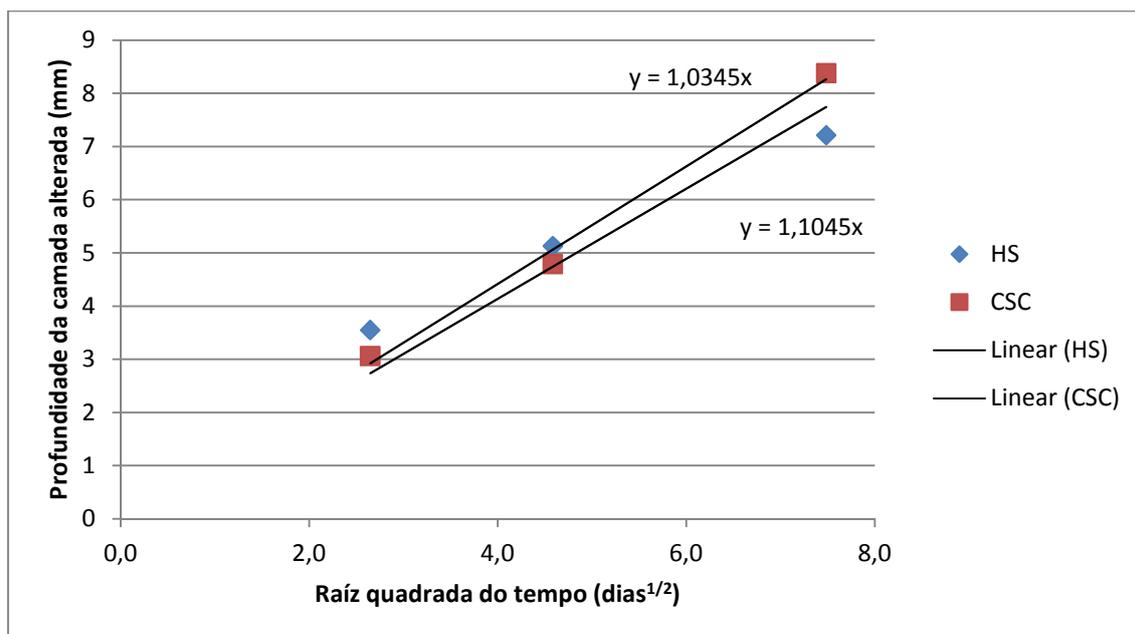


Figura 5.29 – Profundidade da camada alterada quimicamente dos corpos de prova de pasta com inclusão de 2 % de OMMT expostos à ambos os meios (HS e CSC) em função da raiz quadrada do tempo.

A partir da equação de regressão linear, apresentadas nos gráficos anteriores, estimou-se o coeficiente de difusão através da aproximação da solução da segunda Lei de Fick (Equação 3.12), os quais são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Coeficiente de difusão estimado (m^2/s).

Meio	Padrão	1% OMMT	2% OMMT
HS	$1,12 \times 10^{-11}$	$1,17 \times 10^{-11}$	$1,36 \times 10^{-11}$
CSC	$1,05 \times 10^{-11}$	$1,17 \times 10^{-11}$	$1,19 \times 10^{-11}$

O avanço da frente de degradação tende a ser maior nos primeiros dias, contudo, à medida que ocorre a precipitação de carbonato de cálcio nos poros, a permeabilidade diminui e conseqüentemente a velocidade de propagação da frente diminui. Estes resultados estão de acordo com Barlet-Gouédard (2006), que em seu trabalho verificou um coeficiente de difusão igual a $1,34 \times 10^{-11} m^2/s$, e uma ordem de grandeza acima de outros trabalhos, nos quais foram verificados $1,01 \times 10^{-12} m^2/s$ para Duguid e Scherer (2010) e $3,00 \times 10^{-12} m^2/s$ para Laudet *et al.* (2011), o que pode ser atribuído as diferentes condições experimentais impostas pelos diferentes autores, como procedimento de cura, aditivos e condições de exposição ao CO_2 .

Segundo Huet *et al.* (2011), o processo de degradação tende a desviar deste comportamento linear a medida que ocorre o tamponamento completo dos poros da pasta de cimento com carbonato de cálcio, o que pode explicar a inversão de comportamento para os experimentos com OMMT em 56 dias, ou seja, uma precipitação maior de carbonato de cálcio nos poros dos corpos de prova em HS durante os primeiros dias de reação pode ter tamponado os poros, fazendo com que a velocidade de avanço diminuísse.

5.6. Propriedades Mecânicas

A medida da microdureza fornece informações qualitativas importantes referentes propriedades da pasta de cimento exposta ao ataque por CO₂. As regiões nas quais ocorre a precipitação de carbonato de cálcio em função do processo de carbonatação apresentam maior densidade em virtude do preenchimento dos poros e, conseqüentemente, verifica-se incremento no valor da dureza em relação ao núcleo, conforme descrito por Kutchko *et al.* (2007) em seus experimentos.

A Figura 5.30 apresenta os resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo inalterado (Núcleo) e na camada carbonatada (Camada) para todas as condições experimentais avaliadas no meio HS.

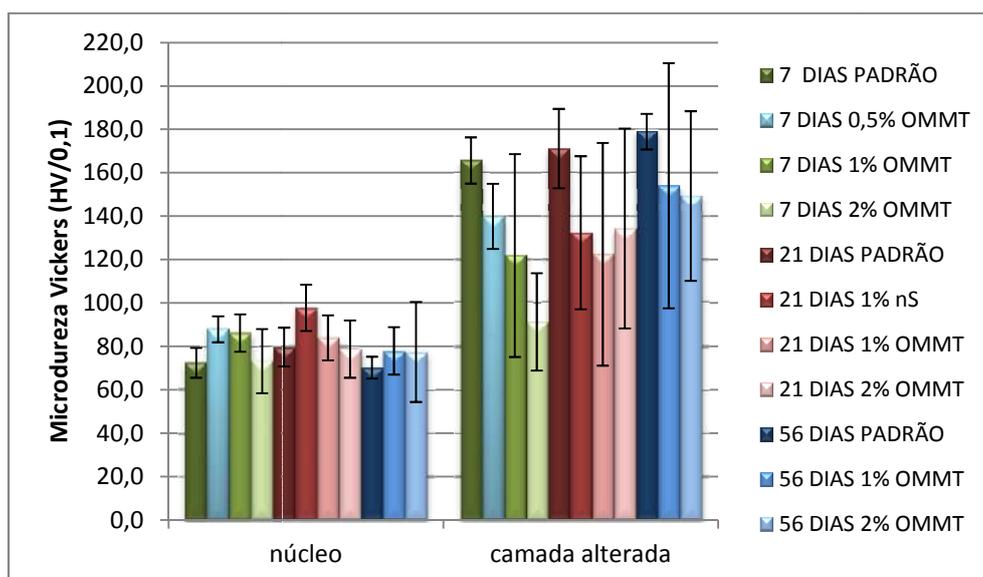


Figura 5.30 – Resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo e camada degradada dos corpos de prova reagidos em HS.

A Figura 5.31 apresenta os resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo inalterado (Núcleo) e na camada carbonatada (Camada) para todas as condições experimentais avaliadas no meio CSC.

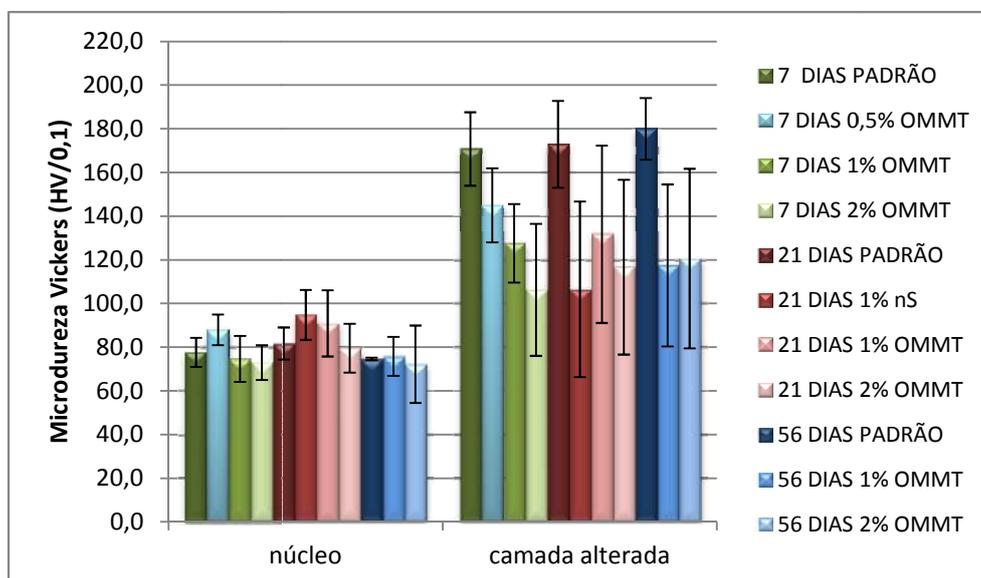


Figura 5.31 - Resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados no núcleo e camada degradada dos corpos de prova reagidos em CSC.

Primeiramente, verifica-se que, independentemente do tempo de exposição, do meio (HS ou CSC) e do tipo de pasta (com e sem adição de nanopartículas), ocorre um incremento na dureza da camada carbonatada em relação à do núcleo do corpo de prova.

Considerando apenas a pasta padrão, a dureza média do núcleo é igual a $76,1 \pm 4,4$ HV / 0,1, enquanto que a camada modificada quimicamente apresenta um valor médio de $173,3 \pm 5,4$ HV / 0,1, ou seja, ocorreu um incremento de mais de duas vezes devido à precipitação de carbonato de cálcio.

Analisando-se as pastas com inclusão de 1 % de OMMT, verificou-se um incremento médio de 7,3 % na dureza do núcleo em relação à pasta padrão, possivelmente devido ao aumento das reações pozolânicas proporcionadas pela argila. Contudo verificou-se uma redução na média da dureza da camada degradada de aproximadamente 25 %, fato que também pode ser atribuído ao aumento da quantidade de C-S-H, associado à menor quantidade de hidróxido de

cálcio, principal composto atingido no processo de degradação, formando assim zonas com diferentes durezas (várias frentes de degradação), como observado na Figura 5.32.

Para as pastas com a adição de 2 % de OMMT, observou-se um valor de dureza, em média, similar ao da pasta padrão e igual a $75,8 \pm 3,3$ HV / 0,1 e, constatou-se uma redução de 31 % na dureza da camada degradada em relação aos resultados dos experimentos com a pasta padrão, de forma análoga aos ensaios com inclusão de 1 % de OMMT.

Para a pasta com inclusão de 1 % de nanossílica, verificou-se um aumento de 26,7 % na dureza do núcleo, e na dureza da camada degradada um comportamento análogo ao das pastas com inclusão de OMMT, ou seja, um decréscimo em relação à pasta padrão de aproximadamente 31%, comportamento que também pode ser associado ao aumento das reações pozolânicas e, aumento da quantidade de C-S-H, o que tende a deixar a pasta de cimento menos porosa, restringindo a precipitação de CaCO_3 nos poros como verificado na pasta padrão.

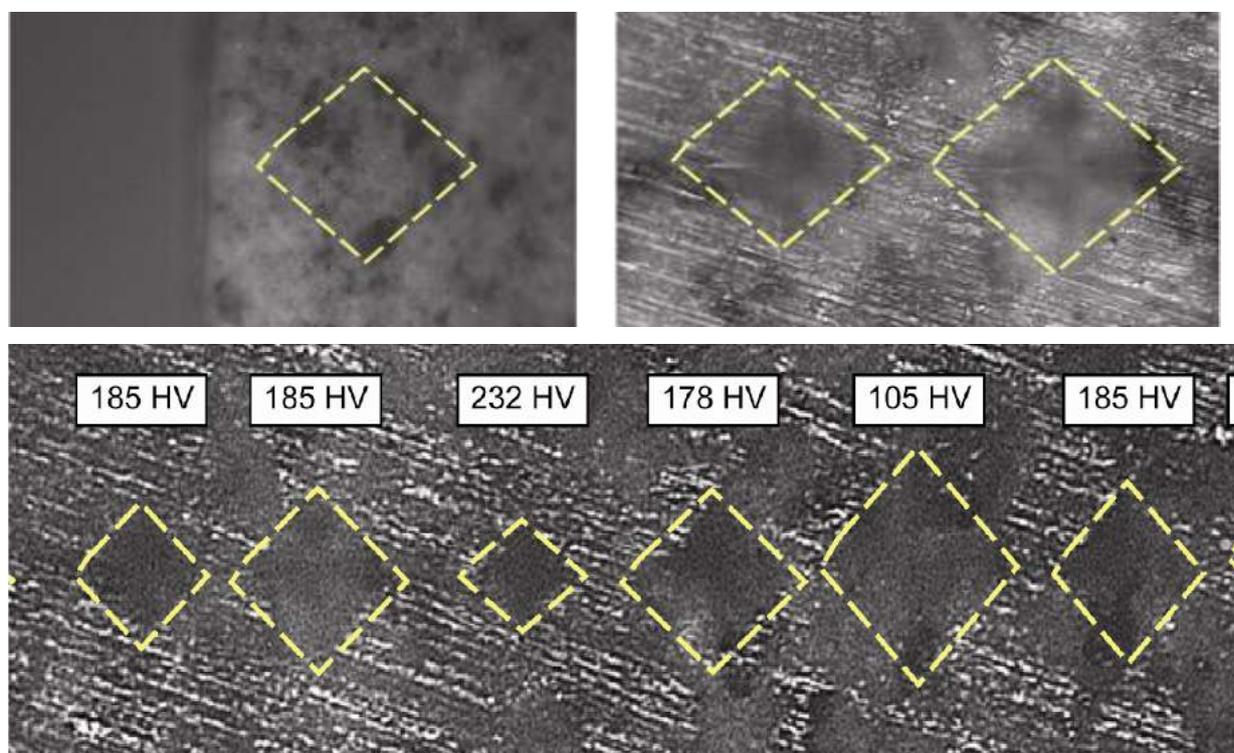


Figura 5.32 – Perfil de microdureza na seção transversal de um corpo de prova com 1 % de OMMT reagido em HS por 56 dias.

De modo geral, verifica-se que a inclusão de nanopartículas tem influência nesta propriedade. Assim, estima-se também que quanto maior o valor da dureza da camada carbonatada, esta poderá apresentar um comportamento mais frágil, implicando em perda das propriedades mecânicas quando submetida às solicitações mecânicas.

Ainda, os resultados obtidos são coerentes com os observados em outros trabalhos. Kutchko *et al.* (2007) observaram um incremento desta propriedade de 64 HV para 127,5 HV, do cimento não alterado para a região de precipitação de carbonato de cálcio e um decréscimo de dureza para 25 HV na região que sofre bicarbonatação, enquanto Dalla Vecchia (2009) determinou uma dureza na zona carbonatada de aproximadamente 110 HV e de 59 HV para o núcleo inalterado.

A Figura 5.33 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão dos experimentos conduzidos por diferentes períodos de tempo (7, 21 e 56 dias) nos dois meios reacionais, água saturada com CO₂ (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC), comparados com a resistência à compressão dos corpos de prova de mesma idade que não sofreram reação, os quais ficaram armazenados em recipientes com água deionizada (Não Reagido).

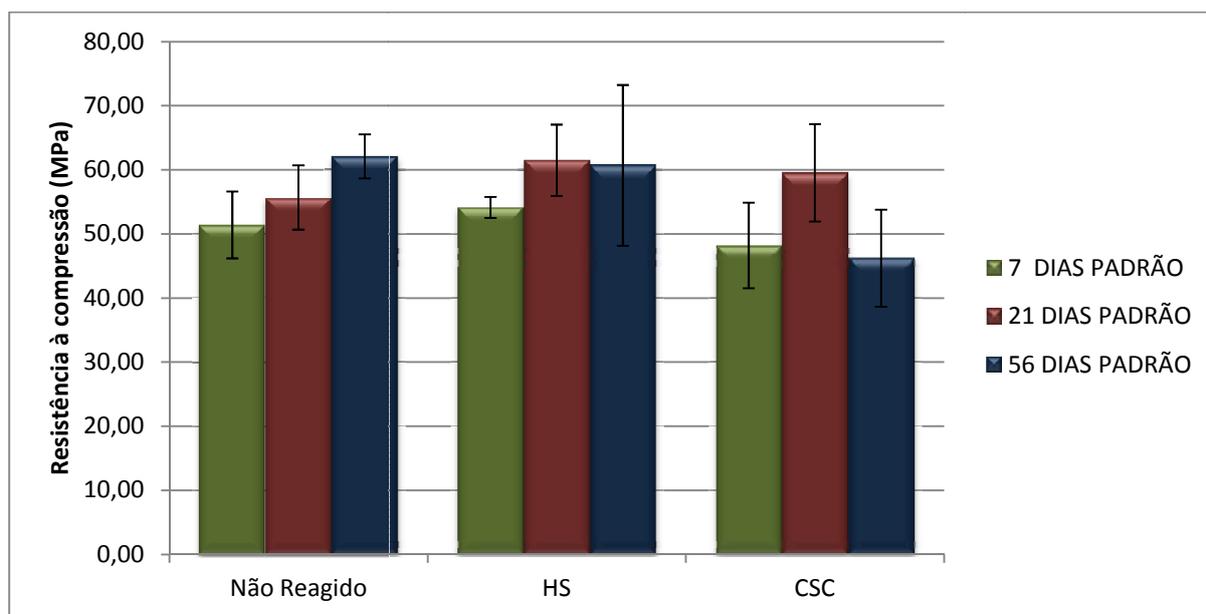


Figura 5.33 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com a pasta padrão.

Verifica-se um aumento de resistência à compressão ao longo do tempo para os corpos de prova não reagidos. Este comportamento é esperado, visto que a pasta de cimento continua em processo de hidratação.

Para os experimentos conduzidos em intervalos curtos (até 21 dias), não ocorreram variações significativas (~7 %) entre os resultados de resistência à compressão dos corpos de prova expostos aos dois meios de degradação e os respectivos resultados dos corpos de prova não reagidos. Sendo que em alguns casos foi verificado um pequeno incremento na resistência à compressão, provavelmente devido ao processo de carbonatação ainda em fase inicial, que tende a aumentar a resistência devido à precipitação de carbonato de cálcio nos poros da pasta de cimento (Kutchko *et al.*, 2007), como mostrado na Figura 5.34.

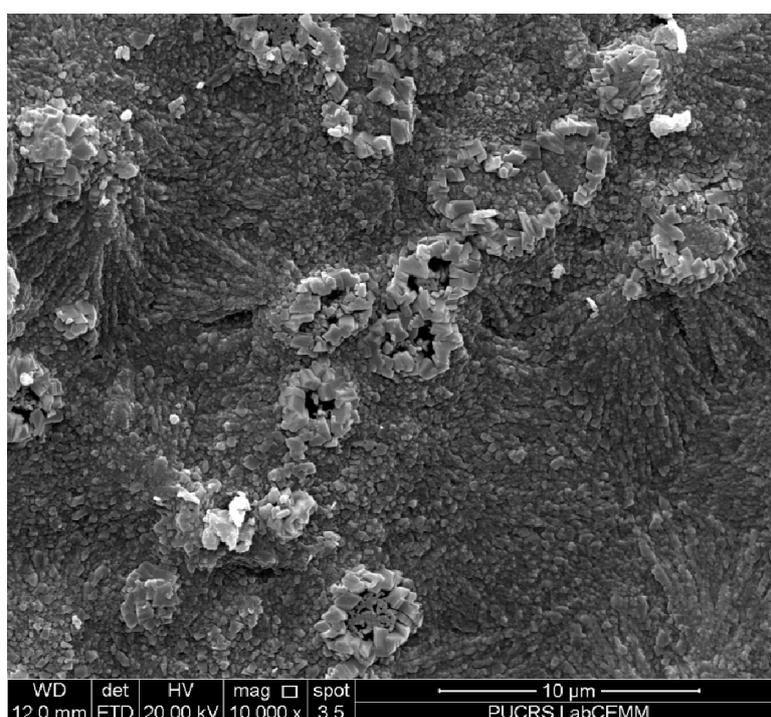


Figura 5.34 – Micrografia evidenciando a precipitação de carbonato de cálcio nos poros (pasta padrão reagida em HS por 21 dias).

Entretanto, os resultados para o experimento com 56 dias de duração apresentaram grandes variações nos valores da resistência em relação ao não reagido. Os corpos de prova expostos ao CO₂ supercrítico úmido apresentaram aproximadamente 25 % de perda de resistência. Para os corpos de prova reagidos

em água saturada com CO_2 , se comparados somente os valores médios dos resultados, não se observaram alterações, porém, o elevado desvio padrão obtido indica heterogeneidade na matriz dos corpos de prova reagidos, visto que apresentam somente um núcleo íntegro de aproximadamente 10 mm de diâmetro recoberto por uma camada densa formada predominantemente por CaCO_3 . Estes resultados indicam que para longos períodos de exposição ao CO_2 a resistência à compressão tende a ser afetada significativamente.

A Figura 5.35 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão das pastas com inclusão de 1 % de OMMT comparados com os resultados da pasta padrão nas mesmas condições experimentais.

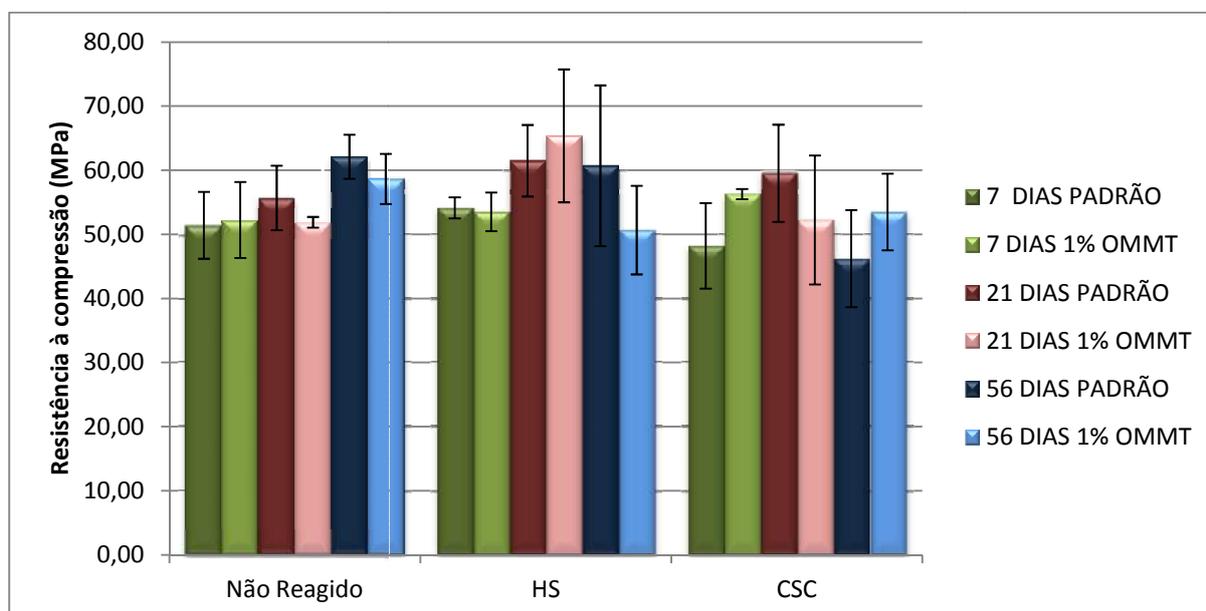


Figura 5.35 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 1 % de OMMT comparados com a pasta padrão.

Verificou-se que os corpos de prova não reagidos com 1 % de OMMT mantiveram (em 7 dias) ou apresentaram perda de 6,8 % em 21 dias e de 5,5 % em 56 dias na resistência à compressão, se comparados com a pasta padrão com a mesma idade.

Para os ensaios conduzidos em HS verificou-se a manutenção da resistência em 7 dias, um incremento de 26 % em 21 dias e perda de 13,6 % em 56 dias em relação a mesma pasta, porém sem reação.

Nos ensaios realizados no meio CSC, verificou-se um leve aumento da resistência à compressão em 7 e 21 dias, de 7,7 % e 0,6 % respectivamente. Nos ensaios com 56 dias de duração ocorreu perda de 8,8 %, se comparados com os resultados da mesma pasta, porém sem reação. Estes resultados estão destacados na Figura 5.36.

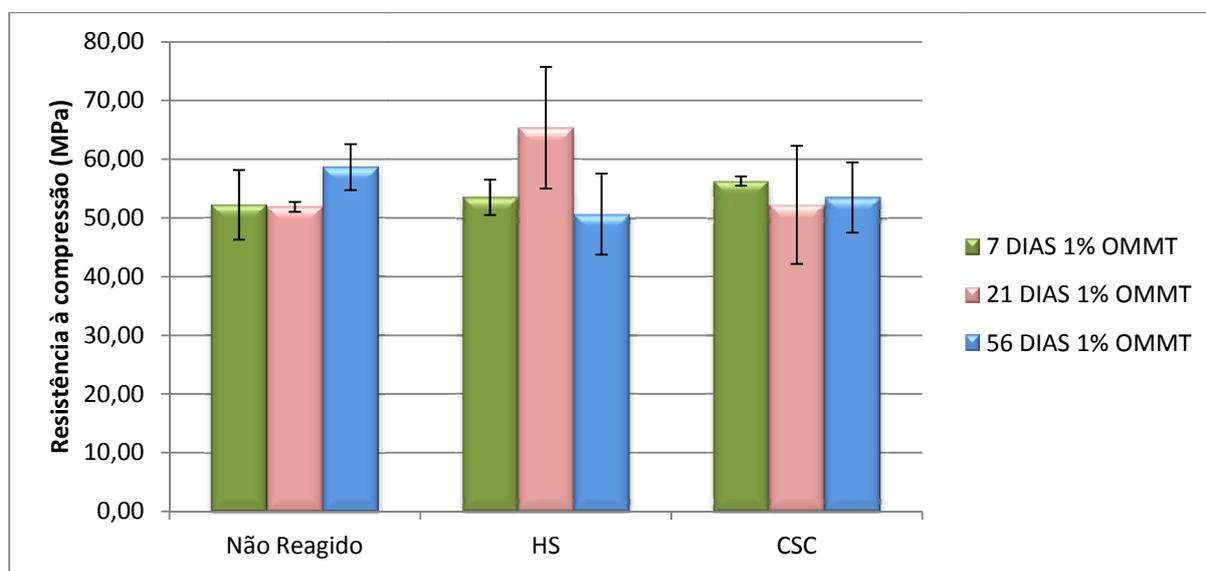


Figura 5.36 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de 1 % de OMMT.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão das pastas com inclusão de 2 % de OMMT, comparados com os resultados da pasta padrão nas mesmas condições experimentais são apresentados na Figura 5.37.

Primeiramente, verificou-se um aumento de resistência à compressão ao longo do tempo para os corpos de prova não reagidos com inclusão de 2 % de OMMT, devido ao contínuo processo de hidratação da pasta de cimento, contudo se comparados com a pasta padrão observou-se que os corpos de prova não reagidos apresentaram perda de 12,3 % em 7 dias, 9,5 % em 21 dias e de 5,4 % em 56 dias.

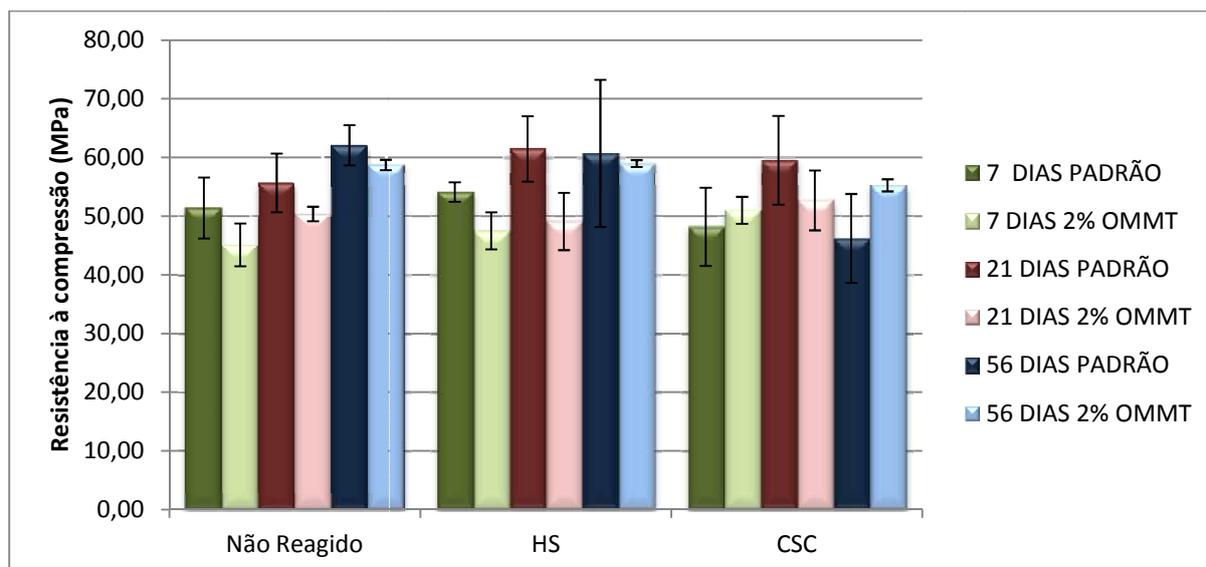


Figura 5.37 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 2 % de OMMT comparados com a pasta padrão.

Nos ensaios conduzidos em HS verificou-se a manutenção da resistência à compressão, com leve perda em 21 dias de 2,5%, em relação aos corpos de prova não reagidos com mesmo teor de argila.

Para os ensaios conduzidos em CSC não foram observadas perdas até 21 dias de exposição ao meio, porém para o ensaio com 56 dias ocorreu a perda de 6%, em relação aos corpos de prova não reagidos também com 2 % de OMMT. Estes resultados estão destacados na Figura 5.38.

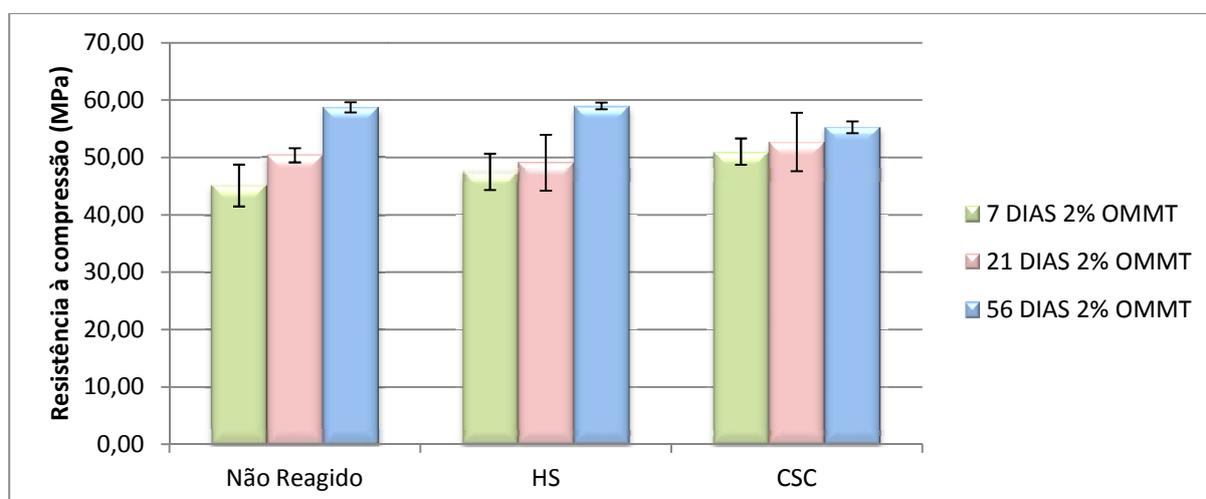


Figura 5.38 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de 2 % de OMMT.

A Figura 5.39 apresenta os resultados de resistência à compressão da pasta com inclusão de 0,5 % de OMMT, comparados com os demais ensaios realizados por igual período (7 dias).

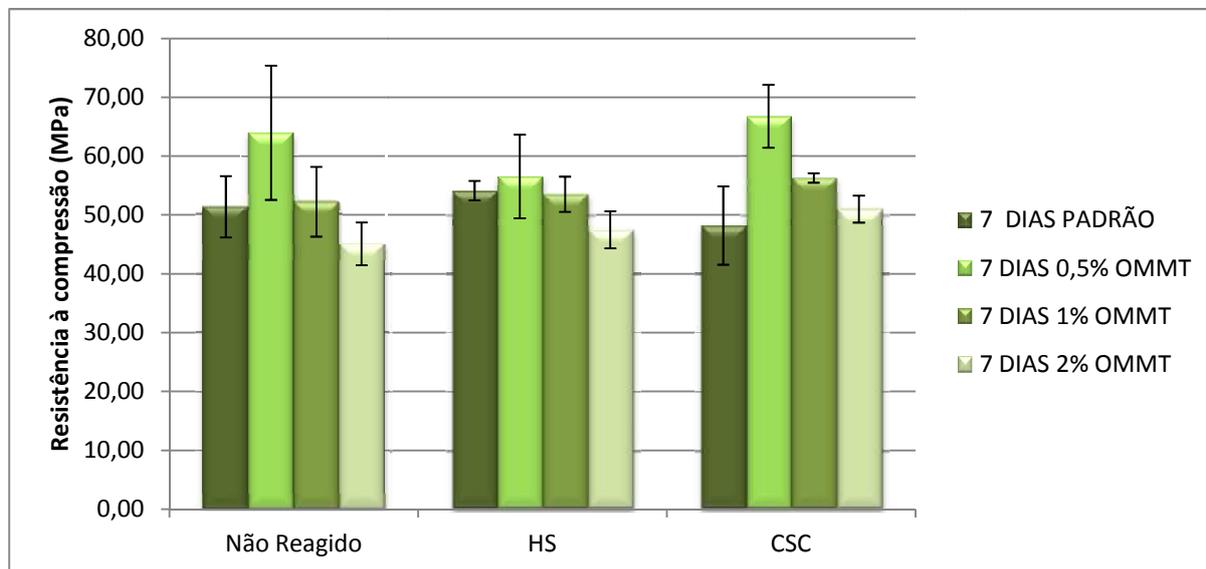


Figura 5.39 – Resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com inclusão de diferentes teores de OMMT comparados com a pasta padrão.

Verifica-se que com a inclusão de 0,5 % OMMT, a resistência à compressão teve um acréscimo de 24,4, 4,5 e 38,5 %, para os corpos de prova não reagidos e reagidos em HS e CSC, respectivamente, se comparado com os resultados da pasta padrão. Assim como o resultado da profundidade de camada alterada, este resultado pode ser atribuído ao aumento da massa específica da matriz, o que reduziu os vazios capilares.

Este comportamento observado nos ensaios de resistência à compressão em pastas de cimento com adição de nanopartículas de argila foi descrito no trabalho realizado por Kuo *et al.* (2006), no qual foi verificado um aumento da resistência à compressão em 10 %, com adição de menos de 1 % em peso de argila no cimento Portland tipo I e, com o aumento do percentual até 2 %, ocorreu perda nesta propriedade.

Os resultados indicam que a inclusão de OMMT tende a manter a resistência à compressão da pasta submetida aos ensaios de degradação, nas condições

avaliadas, possivelmente pelo aumento das reações pozolânicas promovidas pelas nanopartículas. Contudo, se comparados aos resultados das pastas padrão e com adição, ambas sem reação, as últimas apresentam valores menores, possivelmente pela presença de aglomerados de nanopartículas (Figura 5.40), fato que não foi observado nos corpos de prova com menor teor de adição.

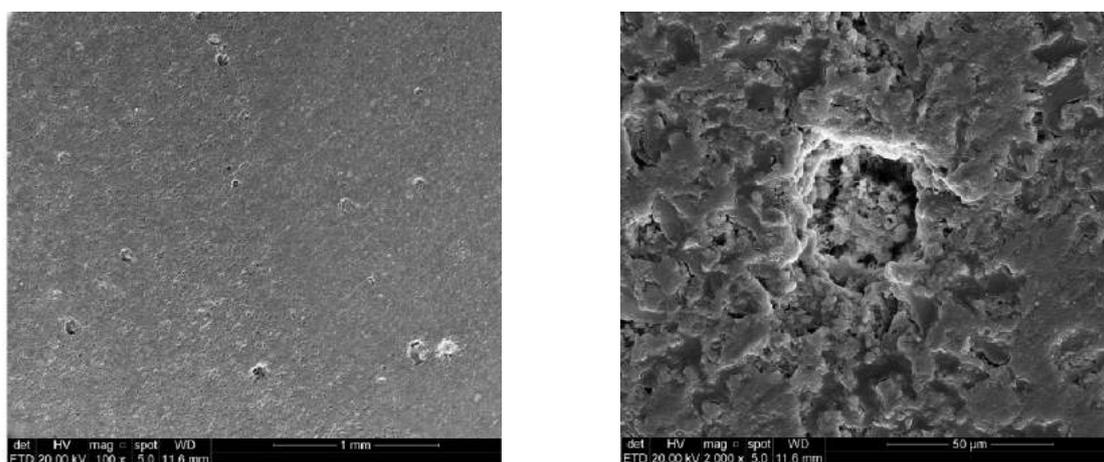


Figura 5.40 – Micrografia da seção transversal de corpo de prova destacando a presença de aglomerados na matriz.

A Figura 5.41 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão referente aos corpos de prova com inclusão de nanossílica, comparados com a pasta padrão.

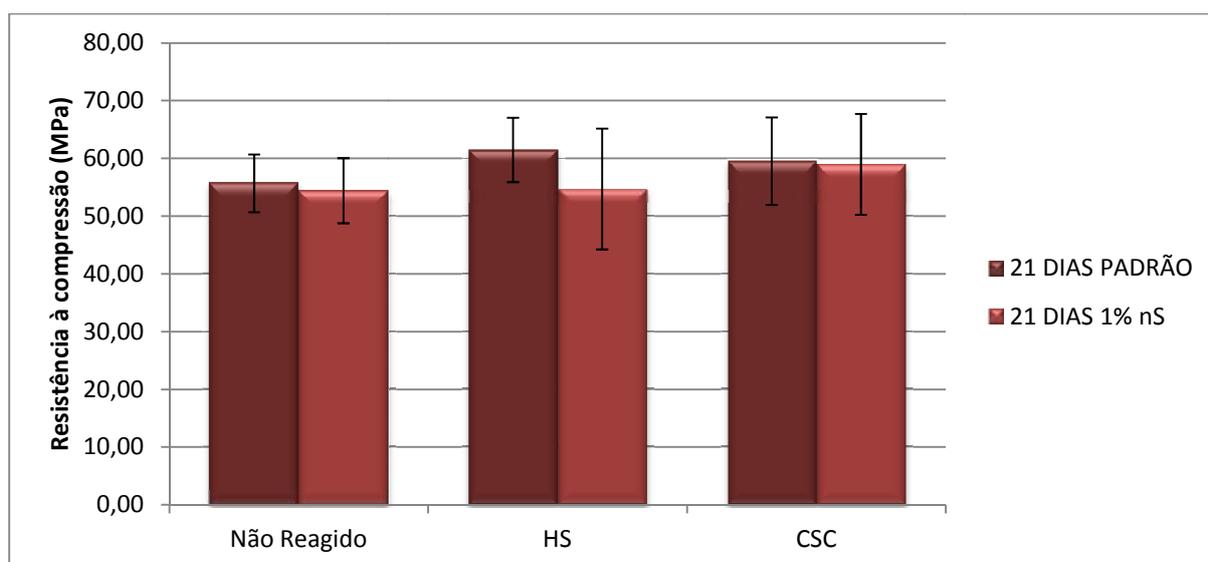


Figura 5.41 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos ensaios realizados com adição de 1 % de nanossílica comparados com a pasta padrão.

Observa-se que para a condição avaliada não ocorreram perdas significativas de resistência à compressão entre as amostras que sofreram degradação e as não reagidas com mesma formulação, assim como entre a pasta com adição e a pasta padrão. No trabalho realizado por Jo *et al.* (2007) foi observado uma melhora na propriedade com percentuais de inclusão acima de 3 % de nanossilica, chegando a um incremento de 26 % quando adicionados 10 % de nanopartículas.

Para os corpos de prova com a pasta padrão, durante a realização dos ensaios de resistência à compressão, verificou-se o desprendimento e ruptura da camada degradada, independentemente do tempo do experimento de degradação, como ilustrado na Figura 5.42, assim como nos ensaios conduzidos por Dalla Vecchia (2009) e Moraes (2012). Este comportamento é atribuído às diferenças entre a dureza do núcleo e da camada degradada, e sobre tudo pela ligação entre estas duas regiões ser realizada por uma zona de transição com elevada porosidade (zona de dissolução da portlandita) e baixa resistência mecânica.

(a)



(b)

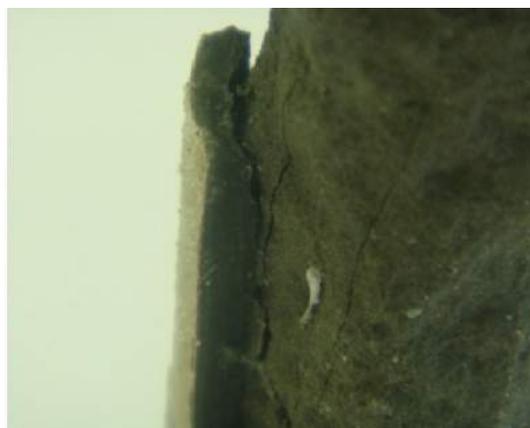


Figura 5.42 – Fotografias de um (a) corpo de prova submetido à ensaio de resistência à compressão e (b) detalhe do desprendimento da camada alterada quimicamente.

Estes dois fatos associados (ocorrência de fraturas e desprendimento da camada degradada) indicam a possibilidade de ocorrer o mesmo comportamento quando a pasta de cimento for aplicada na completação de um poço sujeito às

solicitações mecânicas, como variações de pressão durante períodos de injeção ou contrações e dilatações devido a gradientes térmicos. Ainda, criam caminhos preferenciais para migração do CO₂ e expõe o núcleo íntegro da pasta de cimento ao meio ácido, tendendo a acentuar o processo de degradação do poço.

Contudo, nos corpos de prova com inclusão de nanopartículas, de modo geral não foi observado o desprendimento da camada alterada quimicamente, como mostrado na Figura 5.43. Isto sugere que os corpos de prova com nanopartículas não apresentam uma região de dissolução da portlandita tão pronunciada quanto à pasta padrão, indicando que possam se manter íntegras por um período maior, em termos estruturais, mesmo sofrendo ataque ácido e sendo solicitadas mecanicamente.

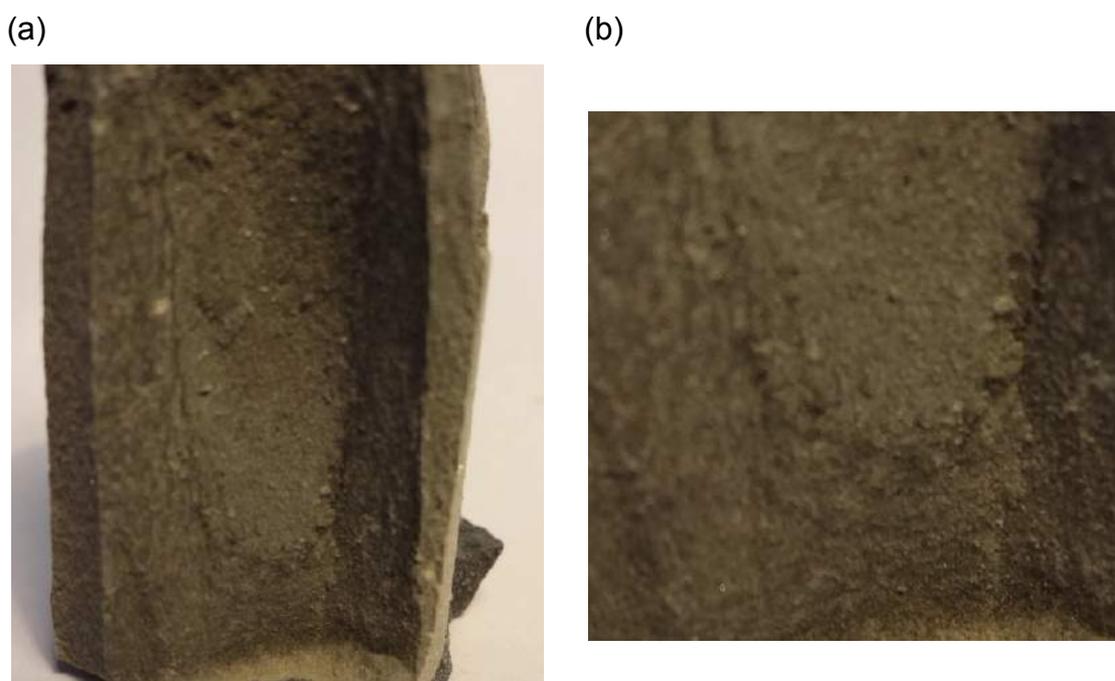


Figura 5.43 – Fotografia de (a) um corpo de prova com 2 % de OMMT reagido em HS por 21 dias submetido ao ensaio de resistência à compressão e (b) detalhe da interface entre núcleo e camada carbonatada.

Segundo Bois *et al.* (2013), o pior mecanismo para propagação da frente de carbonatação são as fraturas, sugerindo assim que o emprego de nanopartículas, as quais tendem a manter as propriedades mecânicas da pasta, nas condições avaliadas, possam trazer algum benefício se empregados.

6. CONCLUSÕES

A adição de nanopartículas reduz a fluidez da pasta no estado fresco, sendo que a redução da fluidez foi maior quando adicionado nanossílica em comparação à OMMT, se considerado o mesmo percentual de substituição do cimento;

Em geral, os corpos de prova com adição de OMMT e nanossílica apresentaram massa específica maior que a pasta padrão;

A camada quimicamente alterada devido à presença de CO_2 e água, independente da adição ou não de nanopartículas de sílica coloidal ou de OMMT, é constituída predominantemente de carbonato de cálcio na forma de aragonita e calcita;

Observou-se que a inclusão de nanopartículas (OMMT e nanossílica) na pasta de cimento promove um aumento da camada alterada quimicamente, com exceção da adição de 0,5% de OMMT. Isto é um indicativo que há um teor adequado de partículas que pode produzir efeitos positivos na pasta, aumentando a resistência à degradação química em presença de CO_2 , como relatado na literatura;

Independentemente do tempo de exposição, do meio (HS ou CSC) e do tipo de pasta (com e sem adição de nanopartículas) ocorre um incremento na dureza da camada carbonatada em relação à do núcleo do corpo de prova. Entretanto, o incremento da dureza na camada carbonatada foi maior na pasta padrão (sem adição de nanopartículas), devido à pasta conter mais hidróxido de cálcio, principal composto consumido durante o processo de carbonatação;

A inclusão de nanossílica e OMMT tende a manter a resistência à compressão da pasta submetida aos ensaios de degradação, nas condições

avaliadas, possivelmente pelo aumento das reações pozolânicas promovidas pelas nanopartículas, ou seja, ocorre o aumento da quantidade de C-S-H e ainda uma possível diminuição da porosidade da pasta;

Nos corpos de prova com inclusão de nanopartículas, não foi observado o descolamento da camada alterada quimicamente durante o ensaio de compressão. Isto sugere que a presença de nanopartículas não promove a formação de uma região de dissolução da portlandita tão pronunciada quanto sem a presença das mesmas, indicando que podem manter a integridade por um período maior, em termos estruturais, mesmo sofrendo ataque ácido e sendo solicitadas mecanicamente;

Dentre os tipos e teores de nanopartículas testados, os melhores resultados em termos de resistência à degradação por CO₂ foi obtido para o teor de 0,5 % de OMMT.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de longa duração com adição de 0,5 % de OMMT;
- Testar a inclusão de outras nanopartículas que não tenham caráter pozolânico;
- Utilizar outras condições experimentais (pressão e temperatura).
- Avaliar a incorporação das nanopartículas em pastas formuladas com outros tipos de cimento;
- Estudar o empacotamento das partículas em escala micro/nano e o efeito na porosidade e permeabilidade das pastas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, K.; Gholami, R.; Choate, P.; Nagaratnam, B. H. A review on cement degradation under CO₂-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1149-1157, 2015.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Cements and Materials for Well Cementing: Specification. API SPEC 10A. Washington, 2002. 45 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Methylene Blue Index for Clay. Designation: ASTM C 837-84, reapproved 1992. West Conshohocken, 1992, 2 p.

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

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BAI, M.; Sun, J.; Song, K.; Li, L.; Qiao, Z. Well completion and integrity evaluation for CO₂ injection wells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 556-564, 2015.

BARBOSA, R.; Araújo, E. M.; Oliveira, A. D. de; Melo, T. J. A. de. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change**: 2006, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂ – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, p. 206-216, 2008.

BARLET-GOUÉDARD, V.; James, S.; Drochon, B.; Piot, B.; Jean-Philippe, C. Sugar Land, TX(US). Cement composition for carbon dioxide supercritical environment. US 8.091.642 B2. 10 jan. 2012. U.S. Patent, US.

BENGE, G. Improving wellbore seal integrity in CO₂ injection wells. **Energy Procedia**, v. 1, p. 3523-3529, 2009.

BENTHAM, M.; Kirby, G. CO₂ storage in saline aquifers. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 559-567, 2005.

BERTI, C.; Fiorini, M.; Sisti, L. Synthesis of poly(butylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays. **European Polymer Journal**, v.45, p. 70-78, 2009.

BOIS, A.-P.; Vu, M.-H.; Ghabezloo, S.; Sulem, J.; Garnier, A.; Laudet, J.-B. Cement sheath integrity for CO₂ storage – an integrated perspective. **Energy Procedia**, v. 37, p. 5628-5641, 2013.

BOLÍVAR, R. A. C.; Campos, M. E. C.; Ramírez, C. Efectos de gases agrios sobre cementos petroleros. **Interciência**, v 33, n° 9, p. 672-679, 2008.

BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão. Campinas, SP. 2008. Tese. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

BRANDL, A.; Cutler, J.; Seholm, A.; Sansil, M.; Braun, G. Cementing solutions for corrosive well environments. **Society of Petroleum Engineers - SPE Drilling & Completion**, v. 26, p 208 – 219, 2011.

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 and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 517-525, 2005.

CAMARGO, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, p. 75-85, 2007.

CHANG, T.-P.; Shih, J.-Y.; Yang, K.-M. Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 7478-7487, 2007.

CHEN, J.; Kou, S.-C.; Poon, C.-S. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p.642-649, 2012.

CHOO LAEI, M.; Rashidi, A. M.; Ardjmand, M.; Yadegari, A. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. **Materials Science and Engineering A**, v. 538, p. 288-294, 2012.

CONNELL, L.; Down, D.; Lu, M.; Hay, D.; Heryantoa, D. An investigation into the integrity of wellbore cement in CO₂ storage wells: Core flooding experiments and

simulations. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 420-440, 2015.

CONTRAIRES, S.; Loizo, M.; Lecampion, B.; Sharma, S. Long-term well bore integrity in Otway: Integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. **Energy Procedia**, v. 1, p. 3545 – 3552, 2009.

CROW, W.; Carey, W. J.; Gasda, S.; Willians, D. B.; Celia, M. Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.1, p. 3561-3569, 2009.

CUNHA, P.; Santarosa, C. S. Desenvolvimento tecnológico em sequestro de carbono na Petrobras. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

ÇOLAK, A. Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p.585–593, 2003.

DALLA VECCHIA, Felipe. **Avaliação da Degradação por CO₂ Supercrítico da Pasta de Cimento Empregada em Poços de Petróleo**. Porto Alegre. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

DAL MOLIN, D.C.C.; Kulakowski, M.P.; Ribeiro, J.L.D. Contribuições ao planejamento de experimentos em projetos de pesquisa de engenharia civil. **Ambiente Construído**, v. 5, n. 2, p. 37-49, 2005.

DUGUID, A.; Radonjic, M.; Bruant, R.; Mandecki, T.; Scherer, G.; Celia, M. The effect of CO₂ sequestration on oil well cements. In: **Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration: 2005**, Alexandria, Virginia – USA. Anais... Alexandria, Virginia – USA, 2-5 de maio de 2005.

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

DUGUID, A.; Scherer, G. W. Degradation of oil well cement due to exposure to carbonated brine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 546-560, 2010.

DUGUID, A.; Carey, J. W.; Butsch, R. Well integrity assessment of a 68 year old well at a CO₂ injection project. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5691–5706, 2014.

FARZADNIA, N.; Ali, A. A. A.; Demirboga, R.; Anwar, M. P. Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 97-104, 2013.

GASDA, S. E; Bachu, S; Celia, 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, p. 707-720, 2004.

GOMES, P.C.C.; Ravindra, G.; Agulló, L. Uma nova metodologia para obtenção de concreto auto-adensável de alta resistência com aditivos minerais. In: **SIMPÓSIO EPUSP SOBRE ESTRUTURA DE CONCRETO**, 5., 2003, São Paulo. Anais... São Paulo: Epusp, p. 1-14, 2003.

GOZALPOUR, F; Ren, S. R; Tohidi, B. CO₂ EOR and storage in oil reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 537-546, 2005.

HANUS, M. J.; Harris, A. T. Nanotechnology innovations for the construction industry. **Progress in Materials Science**, v. 58, p.1056–1102, 2013.

HASTENPFLUG, Daniel. Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO₂: influência na resistência à degradação por ataque ácido. Porto Alegre. 2012. Tese. (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

HAWKES, C.; Gardner, C. Pressure transient testing for assessment of wellbore integrity in the IEAGHG Weyburn–Midale CO₂ monitoring and storage project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 16, p. 50–61, 2012.

HOSSEINI, P.; Hosseinpourpia, R.; Pajum, A.; Khodavirdi, M. M.; Izadi, H.; Vaezi, A. Effect of nano-particles and aminosilane interaction on the performances of cement-based composites: An experimental study. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 113-124, 2014.

HOU, P.; Kawashima, S.; Kong, D.; Corr, D. J.; Qian, J.; Shah, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. **Composites: Part B**, v. 45, p. 440-448, 2013.

HOU, P.; Kawashima, S.; Wang, K.; Corr, D. J.; Qian, J.; Shah, S. P. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar. **Cement & Concrete Composites**, v. 35, p. 12-22, 2013.

ILESANMI, O. R.; Hilal, B.; Gill, S.; Brandl, A. Long-term wellbore isolation in a corrosive environment. In: **Society of Petroleum Engineers -Drilling Technology Conference & Exhibition**. Dubai, UAE .7-9 Outubro de 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2015.

IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on

Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

JO, B-W.; Kim, C-H.; Tae, G-h.; Park, J-B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 21(6), p.1351-1355, 2007.

KAWASHIMA, S.; Hou, P.; Corr, D. J.; Shah, S. P. Modification of cement-based materials with nanoparticles. **Cement & Concrete Composites**, v. 36, p. 8-15, 2013.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

KUO, W.-Y.; Huang, J.-S.; Lin, C.-H. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 886-895, 2006.

KUO, W.-Y.; Huang, J.-S. Microstructure and properties of cement mortars containing organo-modified reservoir sludge. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2022-2029, 2010.

KUO, W.-Y.; Huang, J.-S.; Yu, B.-Y. Evaluation of strengthening through stress relaxation testing of organo-modified montmorillonite reinforced cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 2771-2776, 2011.

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.; Dzombak, D. A.;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.; Garnier, A.; Neuville, N.; Le Guen, Y.; Fourmaintraux, D.; Rafai, N.; Burlion, N.; Shao, J.F. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO₂ Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5251-5258, 2011.

LEBARON, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LÉCOLIER, E.; Rivereau, A.; Le Saoût, G.; Audibert-Haye, A. Durability of hardened Portland cement paste used for oilwell cementing. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 335-345, 2007.

LE SAOÛT, G.; Lécolier, E.; Rivereau, A.; Zanni, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures Part I: Class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 71 – 78, 2006.

LESTI, M.; Tiemeyer, C.; Plank, J. CO₂ stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. **Cement and Concrete Research**, v. 45, p. 45-54, 2013.

LIU, P. Polymer modified Clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, p.64-76, 2007.

LYONS, W. C. Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering. Houston, Texas, 1996. 1456p.

MACHADO, C. X.; Ketzer, J. M.; Maraschin, A. J.; Rockett, G. C.; Sbrissa, G. F.; Caporale, G.; Rocha, L. H. S.; Macalos, C. L.; Centeno, C. I.; Cruz, A. de O. Construção de um SIG para associação de fontes estacionárias e reservatórios

geológicos de CO₂ no Brasil. In: Ziliotto, M. A. (Org.). **Mudanças Climáticas, Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, p. 267 – 279, 2009.

MANGADLAO, J.D.; Cao, P.; Advincula, R. C. Smart cements and cement additives for oil and gas operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.129, p. 63-76, 2015.

MARCHETTI, C. On geoengineering and the CO₂ problem. **Climatic Change**, v.1 (1), p. 59-68, 1977.

MÉDUCIN, F.; Noïk, C; Rivereau, A.; Hamel, G.; Zanni, H. Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H₂O/Ca₃SiO₅. **C. R. Acad. Sci Paris**. p. 801-804, 2001.

MEHTA, P. K.; Monteiro, P. J. M. **Concreto. Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo; 2ª Ed. IBRACON. 2008. 674p.

MEYER, J. P. Summary of Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery (CO₂EOR) Injection Well Technology. **American Petroleum Institute**, 2009, 63 p.

MORAES, M. K.; Costa, E. M.; Dalla Vecchia, F.; Hastenplug, D. Integridade da pasta de cimento utilizada em poços de petróleo quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono. In: **1º Congresso Brasileiro de CO₂ Na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**, 2011, Rio de Janeiro. Anais..., 2011. v. 1.

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Influência da Temperatura no Processo de Degradação da Pasta de Cimento Classe G Quando Submetida às Condições de Armazenamento Geológico de Carbono**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

MORSY, M. S.; Alsayed, S. H.; Aqel, M. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physic-mechanical properties of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 145-149, 2011.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Acesso em: 20 de setembro de 2016.

NEHDI, M. L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 372-382, 2014.

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

NEVES, S. B.; Mustafa, G. S. Separação e captura de CO₂ de fontes estacionárias. In: Ziliotto, M. A. (Org.). **Mudanças Climáticas, Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, p. 219 – 235, 2009.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

NÓBREGA, K. C.; Wanderley, A. S. D.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; de Melo, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 84-90, 2011.

OLAD, A. Polymer/Clay Nanocomposites, **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**, Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9, In: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites>, 2011.

OMOSEBI, O.; Maheshwari, H.; Ahmed, R.; Shah, S. Investigating temperature effect on degradation of well cement in HPHT carbonic acid environment. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 1344-1362, 2015.

PAIVA, L. B. de; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PANWAR, A.; Choudhary, V.; Sharma, D. K. A review: polystyrene/Clay nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v. 30, p. 446-459, 2011.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>> acesso em dezembro de 2015.

SANCHEZ, F.; Sobolev, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**. V. 24, p. 2060-2071, 2010.

SANTRA, A. K.; Reddy, B. R.; Liang, F.; Fitzgerald, R. Reaction of CO₂ with Portland cement at downhole conditions and the role of pozzolanic supplements. Society of Petroleum Engineers. In: **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**. The Woodlands. Texas. 20-22 de Abril de 2009

SANTRA, A.; Sweatman, R. Understanding the Long-Term Chemical and Mechanical Integrity of Cement in a CCS Environment. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5243-5250, 2011.

SENEFF, L.; Labrincha, J. A.; Ferreira, V. M.; Hotza, D.; Repette, W. L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 2487-2491, 2009.

SHAHVAL, A.; Azin, R.; Zamani, A. Cement design for underground gas storage well completion. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 149-154, 2014.

SCHERER, G. W.; Funkhouser, G. P.; Peethamparan, S. Effect of pressure on early hydration of class H and white cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 845-850, 2010.

SHI, J.; Q; Durucan, S. CO₂ Storage in Deep Unminable Coal Seams. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 547-558, 2005.

SHIRSHOVA, N.; Bismarck, A. In-situ preparation of polymer scaffolds in retarded cement slurries: An emulsion templating approach for rapid, on-demand strength development. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 337-341, 2012

SILVA, A. R.V.; Ferreira, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedade, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3,2, p. 26-35, 2008.

VAN DER MEER, B. Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 527-536, 2005.

WILDENBORG, T.; LOKHORST, A. Introduction on CO₂ geological storage. classification of storage options. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 513-515, 2005.

ZHANG, L.; Dzombak, D.A.; Nakles, D.V.; Hawthorne, S.B.; Miller, D.J.; Kutchko, B.; Lopano, C.; Strazisara, B. Effect of exposure environment on the interactions between acid gas (H₂S and CO₂) and pozzolan-amended wellbore cement under acid gas co- sequestration conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 27, p. 309-318, 2014.

ZHANG, M.; Bachu, S. Review of integrity of existing wells in relation to CO₂ geological storage: What do we know? **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 826-840, 2011.

ZHANG, M.; Talman, S. Experimental Study of Well Cement Carbonation under Geological Storage Conditions. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5813 – 5821, 2014.

YIN, S.-h.; Yang, Y.-f.; Zhang, T.-s.; Guo, G.-f.; Yu, F. Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics. **Construction and Building Materials**, v. 91 p. 39–46, 2015.

ANEXO - 1

BENTONITA NA-35FICHA
TÉCNICA**PRODUTO: BENTONITA SÓDICA NATURAL****GRANULOMETRIA: MOÍDA #200****USO: INDUSTRIAL****TIPO: NATURAL, SEM ADITIVOS****FÓRMULA QUÍMICA: $O_2Al_34SiO_2H_2O$** **ANÁLISE QUÍMICA**

PROPRIEDADE	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO	
		Mínimo	Máximo
SiO ₂	%	59,3	61,5
Al ₂ O ₃	%	17,57	19,4
Fe ₂ O ₃	%	4,3	6,3
TiO ₂	%	0,2	0,42
CaO	%	1,5	2,15
MgO	%	0,61	2,3
Na ₂ O	%	1,9	3,29
K ₂ O	%	0,68	0,91
P ₂ O ₅	%	0,04	0,06
MnO	%	0,01	0,05
Perda ao fogo	%	5,19	6,79
pH	-	8	11

PROPRIEDADES FÍSICAS

PROPRIEDADE	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO	
		Mínimo	Máximo
Inchamento	ml/2g	25	30
Retenção #200	%	15	20
Índice de gelificação	%	95	98
Densidade aparente e seca	g/cm ³	1,1	1,5
Peso específico	g/cm ³	1,8	3,1
Superfície específica	m ² /g	32	50
Umidade	%	8	14

EMBALAGEM

Saco de rafia laminada de 30 kg e 50 kg
Big bag de 1000 kg
Outras embalagens sob consulta

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Produto inócuo, estável e não tóxico