

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAFAEL GOULARTE ORTIZ

**AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM A  
ROCHA ARENITO DA BACIA DO PARANÁ EM CONDIÇÕES DE  
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**

Porto Alegre

2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul

## Ficha Catalográfica

O77a Ortiz, Rafael Goularte

Avaliação da Integridade da Pasta de Cimento Classe G com a Rocha Arenito da Bacia do Paraná em Condições de Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub> / Rafael Goularte Ortiz . – 2017.

162 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa.

1. CO<sub>2</sub> úmido. 2. degradação do cimento. 3. interface pasta de cimento/rocha. 4. armazenamento geológico de carbono. 5. carbonatação em meio ácido. I. Costa, Eleani Maria da. II. Título.

**AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G  
COM A ROCHA ARENITO DA BACIA DO PARANÁ EM CONDIÇÕES  
DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**

**RAFAEL GOULARTE ORTIZ**

ARQUITETO & URBANISTA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

**Porto Alegre**

**Dezembro, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G  
COM A ROCHA ARENITO DA BACIA DO PARANÁ EM CONDIÇÕES  
DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**

**RAFAEL GOULARTE ORTIZ**

Arquiteto & Urbanista

Mestre 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**

**Dezembro, 2017**



## **AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM A ROCHA ARENITO DA BACIA DO PARANÁ EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**

**CANDIDATO: RAFAEL GOULARTE ORTIZ**

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

**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA**

### **BANCA EXAMINADORA**

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - FEEVALE - UNIVERSIDADE FEEVALE**

**DRA. LISIANE MORFEO TAVARES - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS**

**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

**Campus Central**

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

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

*Albert Einstein.*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu filho Lucas de Oliveira Ortiz, o amor da minha vida, a querida esposa Daniela que sempre está ao meu lado, aos meus pais André e Berenice que sempre me ensinaram a ter garra e perseverança para alcançar os meus objetivos. Aos meus avós Adela Fraga e sua esposa Irma de Oliveira, que sempre estarão em meu coração.

## AGRADECIMENTOS

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

A pessoa maravilhosa que entrou na minha vida em 2010, com que tive a oportunidade de aprender, me inspirar e crescer como pessoa, durante toda essa longa jornada, a Dra. Eleani Maria da Costa, minha orientadora.

Fico imensamente grato à Dra. Natalia Feijó Lopes, que me auxiliou no laboratório do IPR/PUCRS a realizar os ensaios, à acadêmica Katryanne Bacca a preparar as amostras, e à Sra. Mirian Souza dos Santos do LabCEMM (Laboratório Central de Microscopia e Microanálise) da PUCRS.

As pessoas que ajudaram a concretizar minhas ideias, Sr. Vanderlei que usinou a peça essencial em nylon para os ensaios, Serginho da microscopia óptica. Claudinha do PGETEMA, sempre auxiliando na secretaria, lembrando as senhas, matrículas e horários.

A Dra. Lisiane Morfeo Tavares, minha colega e amiga arquiteta, pessoa que me incentivou e desenvolveu o modelo do mini poço de petróleo.

Professor Dr. Eduardo Cassel que disponibilizou o equipamento de picnometria e Ms. Alexandre que operou o equipamento.

Aos professores que disponibilizaram o Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale para as análises, o Dr. Carlos L. P. Carone, Dr. Fernando Morisso e a Jéssica Kunz.

Ao meu grande amigo Arq. Roger Ledesma que sempre está ao meu lado nas horas boas e ruins de trabalhos.

Muito obrigado a todos !!!



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>VII</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>2</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2. Reservatórios para Armazenamento Geológico de Carbono</b> .....	<b>8</b>
2.2.1. Reservatórios Geológicos Depletados.....	9
2.2.2. CO <sub>2</sub> e Recuperação Avançada de Petróleo (EOR).....	10
2.2.3. Aqüíferos Salinos Profundos.....	12
<b>2.3. Armazenamento Geológico do CO<sub>2</sub> e Interações com o Meio</b> .....	<b>13</b>
<b>3. PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE   ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO</b> .....	<b>17</b>
<b>4. CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE   CIMENTAÇÃO</b> .....	<b>23</b>
4.1. Cimento Portland.....	23
4.2. Principais Tipos de Cimento Portland Especial para Cimentação de Poços de Petróleo .....	24
4.3. Hidratação do Cimento Portland para Poços de Petróleo.....	26
4.3.1. Permeabilidade/Difusão do CO <sub>2</sub> na Pasta de Cimento.....	31
4.4. Cimentação de Poços de Petróleo .....	34
<b>5. DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO DE POÇOS DE   PETRÓLEO EM PRESENÇA DE CO<sub>2</sub></b> .....	<b>37</b>
5.1. Considerações Gerais .....	37
5.2. Aspectos Físico-Químicos da Degradação da Pasta de Cimento Classe G39	

5.2.1. Formas do Carbonato de Cálcio que podem Precipitar na Pasta de Cimento .....	49
<b>5.3. Degradação nas Interfaces da Pasta de Cimento-Rocha em Presença de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>50</b>
<b>6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>74</b>
<b>6.1. Materiais e Métodos.....</b>	<b>74</b>
6.1.1. Cimento Portland e Preparação da Pasta de Cimento.....	75
6.1.1. Testemunho de Rocha.....	76
6.1.2. Confeção dos Corpos-de-Prova para Ensaios de Degradação .....	78
6.1.3. Ensaios de Degradação na Presença de CO <sub>2</sub> .....	84
<b>6.1.4 Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaios de Degradação .....</b>	<b>87</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>7.1. Corpos de Prova Após Ensaios de Degradação .....</b>	<b>91</b>
<b>7.2. - Extensão da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimento pelo CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>93</b>
<b>7.3. Profundidade da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimento em Relação à Interface com a Rocha.....</b>	<b>97</b>
<b>7.4. Características Microestruturais Próximo à Interface Pasta de Cimento/Rocha .....</b>	<b>101</b>
<b>7.5. Análise por DRX: Consumo de Fases do Cimento e Precipitação de Fases nas Interfaces Pasta de Cimento / Rocha e Poros da Rocha.....</b>	<b>118</b>
7.5.1. DRX do Cimento Antes e Após Exposição ao CO <sub>2</sub> .....	119
7.5.1. DRX da Rocha Arenito Antes e Após Exposição ao CO <sub>2</sub> .....	124
<b>7.6. Análise por Picnometria: Densidade da Pasta de Cimento e da Rocha ....</b>	<b>128</b>
<b>7.7. Análise do Tamanho de Poro e Área Superficial da Rocha Arenito .....</b>	<b>130</b>
<b>7.8. Análise de Carbono .....</b>	<b>132</b>
<b>8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>134</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>136</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 5-1 - Seção longitudinal (a) e transversal (b) dos corpos-de-prova de pasta de cimento após ensaios de degradação durante 14 dias em água saturada com CO<sub>2</sub> a 70°C e 15 MPa (Dalla Vecchia, 2009). .....40
- Figura 6-1 - Modelo do corpo de prova desenvolvido para os ensaios de degradação do cimento por CO<sub>2</sub> na interface com a rocha reservatório. ....74
- Figura 6-2 - Misturador (CTE modelo 7000) utilizado para a elaboração das pastas de cimento. ....76
- Figura 6-3 - Testemunhos de rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). ....76
- Figura 6-4 - Micrografia petrográfica por luz polarizada apresentando a mineralogia característica da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). 1 - Quartzo monocristalino, 2 - Quartzo policristalino, 3 - Microclínio (feldspato potássico), 4 - Ortoclásio (feldspato potássico), 5 - Intraclasto lamoso, 6- fragmento metamórfico (filito). Aumento de 2,5x (PROINPO/CEPAC–PUCRS). ....77
- Figura 6-5 - Petrografia em luz refletida mostrando a porosidade primária intergranular (cor azul) da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). Aumento de 2,5x (PROINPO / CEPAC – PUCRS). ....77
- Figura 6-6 - Extração do núcleo da rocha com torno mecânico utilizando uma serra copo diamantada (PPOINPO / CEPAC – PUCRS). ....78
- Figura 6-7- Inserção da amostra de rocha no tubo plástico do molde. ....79
- Figura 6-8 - Cimentação do espaço anular. ....79
- Figura 6-9 – Banho termostatizado em água deionizada a temperatura de 60°C. ...80
- Figura 6-10 - Desmoldagem do corpo de prova após a cura térmica. ....81
- Figura 6-11 - Corte da face superior e inferior dos corpos-de-prova em serra de precisão para regularização da superfície. ....81
- Figura 6-12 - Vista frontal do corpo de prova rocha Arenito / Pasta de Cimento.....81
- Figura 6-13 - Molde de Nylon projetado para proteger as faces superior e inferior do corpo de prova para propiciar que a difusão do CO<sub>2</sub> supercrítico ocorra preferencialmente radialmente.....83

Figura 6-14 - Imagens ilustrando a montagem final do corpo de prova para os ensaios de degradação. ....	83
Figura 6-15 - Fluxograma ilustrando os ensaios de degradação em presença de CO <sub>2</sub> realizados neste trabalho.....	85
Figura 6-16 - Esquema representativo do arranjo experimental para a realização dos ensaios de degradação por CO <sub>2</sub> (Ortiz, 2012). ....	86
Figura 6-17 - Fotografia do reator com o forno e controlador de temperatura. ....	86
Figura 6-18 - Picnômetro utilizado para determinação da densidade das amostras de rocha e cimento antes e após exposição ao CO <sub>2</sub> por 28 e 180 dias (Laboratório de Operações Unitárias- PUCRS, 2017).....	89
Figura 6-19 – Equipamento de análise da área superficial e tamanho de póro (Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, Universidade Feevale, 2017). ....	90
Figura 6-20 - Equipamento para análise elementar de Carbono (Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, Universidade Feevale, 2017). ....	90
Figura 7-1 Corpos de prova de pasta de cimento/rocha após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios.....	92
Figura 7-2 - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento por CO <sub>2</sub> , em função do tempo, e meios estudados.....	95
Figura 7-3 - Área alterada quimicamente da pasta de cimento por CO <sub>2</sub> , em função do tempo, e meios estudados.....	96
Figura 7-4- Avanço da frente de degradação ao longo do tempo de 28 e 180 dias na presença de CO <sub>2</sub> .....	98
Figura 7-5- Profundidade média da região alterada quimicamente ao longo do tempo de 28 dias na presença de CO <sub>2</sub> . ....	99
Figura 7-6 - Profundidade média da região alterada quimicamente ao longo do tempo de 180 dias na presença de CO <sub>2</sub> .....	99
Figura 7-7 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS, para o caso de exposição em CO <sub>2</sub> úmido, água saturada com CO <sub>2</sub> e solução salina saturada com CO <sub>2</sub> após 28 dias. .	102

Figura 7-8-	Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação de carbonato de cálcio para o tempo de exposição de 28 dias.....	103
Figura 7-9	- Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS, para o caso de exposição em CO <sub>2</sub> úmido, água saturada com CO <sub>2</sub> e solução salina saturada com CO <sub>2</sub> após 180 dias.....	105
Figura 7-10	- Imagens de MEV de um vazio da pasta de cimento próximo da interface cimento/rocha com carbonato de cálcio precipitado dentro do vazio (na forma de aragonita) para o caso de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> após 180 dias.....	106
Figura 7-11	– Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> a 180 dias.....	107
Figura 7-12-	Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em CO <sub>2</sub> úmido a 180 dias.....	107
Figura 7-13-	Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> a 180 dias.....	108
Figura 7-14	- Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação de cristais de carbonato de cálcio para o tempo de 180 dias.....	109
Figura 7-15	- Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação para o tempo de 28 e 180 dias.....	110
Figura 7-16	- Imagens de MEV e mapeamento em linha por EDS da profundidade da alteração química da amostra em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 28 e 180 dias.....	111
Figura 7-17	- Imagens de MEV e mapeamento em linha por EDS da alteração química da rocha próximo a interface pasta de cimento quando exposta à solução salina saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 28 dias. ....	112
Figura 7-18	- Imagens de MEV e mapeamento em linha por EDS da profundidade da alteração química da amostra em água saturada com CO <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> úmido para o tempo de 180 dias. ....	113
Figura 7-19	- Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em CO <sub>2</sub> úmido para o tempo de 180 dias.....	115

Figura 7-20 - Imagens da precipitação de carbonato de cálcio na porosidade da rocha (a) e na falha de cimentação pasta de cimento (b) próximo as interfaces em água saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.....	116
Figura 7-21 - Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em água saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.....	116
Figura 7-22 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.....	117
Figura 7-23 - Imagens de MEV da rocha próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 180 dias. ....	117
Figura 7-24 - Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em água saturada com CO <sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.....	118
Figura 7-25 - Difratoograma do cimento classe G antes de ser exposto ao CO <sub>2</sub> . P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita, C <sub>2</sub> S= Silicato Dicálcico (Ortiz, 2012). ....	119
Figura 7-26 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> úmido. ....	120
Figura 7-27 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> . ....	121
Figura 7-28 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> . ....	121
Figura 7-29 - Difratoograma do cimento com interface rocha depois de 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> úmido.....	122
Figura 7-30 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 180 dias de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> . ....	123
Figura 7-31 - Difratoograma do cimento com interface rocha depois de 180 dias em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> . ....	123
Figura 7-32 – Difratoograma da rocha arenito da bacia do Paraná sem ataque.....	124
Figura 7-33 - Difratoograma da rocha após 28 dias de exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> . ....	125
Figura 7-34 - Difratoograma da rocha após 28 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> úmido. ..	125

Figura 7-35 - Difratoograma da rocha após 28 dias em solução salina saturada com CO <sub>2</sub> .....	126
Figura 7-36 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição à água saturada com CO <sub>2</sub> . .....	127
Figura 7-37 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> úmido. .	127
Figura 7-38 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição à solução salina saturada com CO <sub>2</sub> .....	128
Figura 7-39 - Densidade da rocha arenito obtida por picnometria, após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios. ....	130
Figura 7-40 - Densidade da pasta de cimento obtida por picnometria, após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios.....	130
Figura 7-41 – Área superficial média do póro da rocha obtida por BJH, após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios.....	131
Figura 7-42 – Raio médio do póro da rocha obtido por BJH, após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios.....	132
Figura 7-43 - Análise de carbono na rocha após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios. ....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1	Requerimentos Químicos dos Cimentos classe G e H com alta resistência a sulfatos em comparação a outros. ....	25
Tabela 4-2	- Fases do silicato de cálcio e o respectivo volume molar (Banco de dados do <i>Mineralogical Society of America</i> , 2008).....	30
Tabela 4-3	- Coeficientes de difusão do CO <sub>2</sub> obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais. ....	33
Tabela 5-1	- Composição química da solução salina (Linda Luquot et. al., 2016). ...	67
Tabela 6-1	- Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim.	75
Tabela 6-2	- Composição da solução salina utilizada no ensaio de degradação dos corpos de prova. ....	84
Tabela 7-1	- Difusividade do CO <sub>2</sub> no cimento em função do tempo. ....	100
Tabela 7-2	- Densidade da rocha arenito e da pasta de cimento obtida por picnometria, antes e após 28 e 180 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> em diferentes meios. ....	129



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

T	Temperatura	°C
P	Pressão	MPa
$\mu$	Viscosidade	Pa.s
V	Volume	cm <sup>3</sup>
k'	Permeabilidade	m <sup>2</sup>
K	Permeabilidade em unidade linear de fluxo	m/s
Q	Fluxo	m <sup>3</sup> /s
A	Área	m <sup>2</sup>
L	Comprimento	m
x	Espessura	mm
D	Difusividade	m <sup>2</sup> /s
T	Tempo	Anos
$\rho$	Massa específica	kg/m <sup>3</sup>
G	Aceleração gravitacional	m/s <sup>2</sup>
d	Profundidade	m
C	Carga	N
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
EOR	Recuperação Avançada de Óleo ( <i>Enhanced Oil Recovery</i> )	
BJH	Barrett, Joyner e Halenda	
P	Portlandita	
ppm	Parte por Milhão	
CPP	Cimento Portland para Poços Petrolíferos	
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado	
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa	
API	Instituto Americano do Petróleo	
A	Aragonita	
V	Vaterita	
Q	Quartzo	
C	Calcita	

## RESUMO

ORTIZ, Rafael Goularte. **AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM A ROCHA ARENITO DA BACIA DO PARANÁ EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2017. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O armazenamento geológico de carbono em poços depletados tem sido apontado como uma solução importante para a mitigação de impactos ambientais causados pela liberação do CO<sub>2</sub> na atmosfera. No entanto, a degradação dos materiais utilizados na construção dos poços ao longo dos anos tem sido uma das maiores preocupações da aplicação desta tecnologia, uma vez que pode favorecer o vazamento do CO<sub>2</sub> para a superfície. A região do poço mais suscetível à fuga de CO<sub>2</sub> é a interface da pasta de cimento com a formação rochosa. A degradação da pasta de cimento se dá devido a presença de CO<sub>2</sub> e água ou salmoura, ocorrendo a carbonatação ácida que gera perda de resistência mecânica e aumento da porosidade. Este trabalho tem como objetivo estudar a alteração química da pasta de cimento classe G em presença da rocha sedimentar arenosa da Formação de Rio Bonito (Bacia do Paraná-Brasil) nos meios de CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, simulando as condições de armazenamento geológico com profundidade de 1.500m, correspondendo a uma temperatura de aproximadamente 70°C e a pressão de 15MPa. Para os ensaios de degradação foram confeccionados corpos de prova constituídos de rocha e cimento. Os ensaios tiveram duração de 28 ou 180 dias e a degradação química das fases do cimento foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e difração de raios X. A densidade do cimento e da rocha antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> foi obtida por picnometria e a área superficial dos poros da rocha o diâmetro médio dos mesmos foram avaliados pelo método BJH. Além disso, foi determinado o percentual de carbono inorgânico presente na rocha antes e após os testes de degradação. A carbonatação do cimento foi menos acelerada para os corpos de provas expostos à solução salina que nos meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, provavelmente devido a presença de sais diminuir a solubilidade do CO<sub>2</sub> no meio aquoso e também devido a maior precipitação de carbonato nos poros da rocha que dificultaram a percolação do CO<sub>2</sub>. As medidas de densidade mostraram que houve um aumento na densidade da rocha e do cimento (próximo à interface com a rocha) após exposição ao CO<sub>2</sub> e a densidade aumentou com o tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. A área superficial dos poros da rocha medidas, para ambos os tempos e todos os meios, aumentou com a precipitação de CaCO<sub>3</sub> enquanto que o raio médio do poro tendeu a diminuir para a maioria dos casos. Adicionalmente, observou-se um aumento na quantidade de carbono presente na rocha após exposição ao CO<sub>2</sub> para os três meios estudados e os dois tempos de exposição, sendo que uma maior quantidade de carbono foi observada para as amostras de rocha expostas à solução salina, sendo que neste caso o teor de carbono aumentou significativamente do tempo de exposição de 28 dias para 180 dias.

**Palavras Chaves:** CO<sub>2</sub> úmido, degradação do cimento, interface pasta de cimento/rocha, armazenamento geológico de carbono, carbonatação em meio ácido.

## ABSTRACT

Ortiz, Rafael Goularte. **EVALUATION OF INTEGRITY OF THE CLASS G CEMENT PASTE WITH THE SAND ROCK OF THE PARANÁ BASIN IN CONDITIONS OF GEOLOGICAL STORAGE OF CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2017. Doctoral Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Carbon geological storage in depleted wells has been identified as an important solution to mitigate the environmental impacts caused by the release of CO<sub>2</sub> into the atmosphere. However, the degradation of the materials used in the construction of the wells over the years has been one of the major concerns of the application of this technology, due the possibility of CO<sub>2</sub> escape to the surface. The most susceptible region of CO<sub>2</sub> leakage is through the wellbore at the interface between the cement paste and rock formation. The degradation of the cement paste occurs due to the presence of CO<sub>2</sub> and water or brine, occurring acid carbonation that causes loss on mechanical resistance and increase in porosity. This work aims to study the chemical alteration of the class G cement paste in the presence of arenite rock of the Rio Bonito Formation (Paraná Basin-Brazil) by humid CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> saturated water and brine saturated with CO<sub>2</sub>, simulating the geological storage conditions with a depth of 1,500 m, corresponding to a temperature of 70°C and the pressure of 15MPa. For the degradation test, samples were made by pouring a cement into the hole of an arenite cylinder. The tests were performed in two exposure times, 28 and 180 days, and the chemical degradation of the cement phases was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM / FEG) and X-Ray Diffraction. The density of cement and rock before and after exposure to CO<sub>2</sub> was obtained by pycnometry and the surface area of the rock pores and the diameter of them were evaluated by the BJH method. In addition, the percentage of inorganic carbon present in the rock was determined before and after the degradation tests. The carbonation of the cement was less accelerated in the samples exposed to the saline solution than in the supercritical environment of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> saturated water, probably due to the decreasing of CO<sub>2</sub> solubility in the aqueous medium in the presence of salts and also due to the higher precipitation of carbonate in the pores of the rock that make difficult the CO<sub>2</sub> percolation. The density measurements showed that there was an increase in the density of rock and cement (near the interface with the rock) after exposure to CO<sub>2</sub> and the density increased with the time of exposure. The surface area of the rock pores, for both times and all mediums, increased after exposure to CO<sub>2</sub> due the precipitation of CaCO<sub>3</sub>, while the radius of the pore have a tendence to decrease. In addition, an increase in the amount of carbon present in the rock after CO<sub>2</sub> exposure was observed for the three studied environment and the two exposure times, and a higher amount of carbon was observed for the rock samples exposed to the saline solution, and in this case the carbon content significantly increased from exposure time from 28 days to 180 days.

**Key words:** wet supercritical CO<sub>2</sub>, cement degradation, cement paste/arenite interface, geological carbon storage, acid carbonatio

## 1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global decorrente da liberação de gases de efeito estufa na atmosfera é um dos maiores problemas em escala global dos últimos tempos que atraem muita atenção. No entanto, o rápido crescimento econômico mundial tem contribuído para a crescente demanda de energia que resulta no aumento do uso de combustíveis fósseis, e assim, um aumento na geração do principal gás de efeito estufa, o CO<sub>2</sub>. Dessa forma, um dos mais importantes desafios enfrentados pelo setor de energia global é a redução das emissões de CO<sub>2</sub> na produção de energia, pois muitas economias continuarão a depender de combustíveis fósseis como fontes de energia primária. Por outro lado, as energias renováveis não tem como substituir os combustíveis fósseis em curto prazo.

A captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage – CCS*) desempenha um papel importante na redução das emissões como tecnologia de transição. O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> usando poços de petróleo depletados tem gerado grande interesse econômico e ambiental para o mundo, de acordo com os dados do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2005) e *US Department of Energy* (DOE). Uma grande parte do CO<sub>2</sub> armazenado terá de ocorrer em reservatórios salinos, pois esses recursos são mais amplamente distribuídos (Buscheck, 2016).

A captura de CO<sub>2</sub> é geralmente realizada em indústrias produtoras de petróleo, sejam elas em plataformas marítimas ou terrestres. Após a captura, que se dá por um processo relativamente complexo e caro, o gás pode ser transportado por meio de tanques ou por dutos (*pipe lines*), onde será injetado em poços produtores de petróleo para recuperação avançada (EOR- *Enhanced Oil Recovery*) ou apenas armazenado (Bachu, 2008; Bachu e Adams, 2003, Bachu, 2002; Bachu, 2000).

O maior desafio é garantir o armazenamento subterrâneo de maneira segura. Contudo, um poço construído em um local de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> é considerado um caminho de vazamento em potencial. O CO<sub>2</sub> injetado pode causar

grave corrosão nos tubos metálicos de revestimento e pode também promover a degradação química da pasta de cimento do poço. Por outro lado, poderá ocorrer também a perda da integridade mecânica da pasta de cimento devido às cargas cíclicas e térmicas que é submetida durante a vida útil do poço. Assim, a manutenção da integridade do poço por tempos longos é de importância primordial para assegurar uma operação segura de armazenamento. Identificação, quantificação e mitigação de falhas e perda da integridade são a chave para alcançar condições satisfatórias (Mingxing et al., 2016).

Os materiais à base de cimento Portland são utilizados desde há muito tempo na indústria de petróleo e gás para a cimentação de poços de petróleo. O principal papel da bainha da pasta de cimento é isolar as formações subsuperficiais do poço. Contudo, estas formações geológicas contêm fluidos cujas composições são diferentes do contido na porosidade da pasta de cimento. Esta diferença na composição induz reações químicas que podem conduzir a alterações físico-químicas da pasta de cimento. Vários são os estudos reportados na literatura sobre a degradação da pasta de cimento em meios ricos em CO<sub>2</sub>. No entanto, um número reduzido de estudos tem sido realizado em laboratório simulando condições de armazenamento geológico de carbono (Abid et al, 2015; Bai, Zhang e Fu, 2016; Barlet-Gouédard, 2007 e 2009; Bertos, 2004, Kutchko et al, 2007 e 2008; Moraes, 2012; Scherer et al, 2005). Adicionalmente, os trabalhos que realizam experimentos de degradação da pasta de cimento utilizando amostras compostas de cimento e rocha são escassos (Sweatman et al., 2011; Duguid et al., 2011; Mito, Xue e Satoh, 2015).

Sweatman et al. (2009) prepararam uma amostra cilíndrica composta de cimento e rocha, vertendo cimento Classe G no núcleo de uma rocha arenito. Observaram que a profundidade de penetração de CO<sub>2</sub> foi menor no cimento envolto pelo arenito do que no cimento nu, o qual foi atribuído à precipitação de carbonatos nos poros da rocha que atuou como barreira, limitando a penetração do CO<sub>2</sub> para os núcleos de cimento. A profundidade de penetração de CO<sub>2</sub> foi um pouco maior na amostra exposta ao CO<sub>2</sub> úmido do que a exposta em água saturada de CO<sub>2</sub>.

Duguid et al. (2011) prepararam amostras cilíndricas compostas de cimento classe H e rocha calcário de Salem ou arenito de Berea (EUA). O cimento (sem a presença de rocha) mostrou sinais visíveis de dano dentro de um mês de exposição ao CO<sub>2</sub> e aumento na permeabilidade da amostra nos primeiros três meses de exposição ao CO<sub>2</sub> de uma ordem de magnitude. Embora o HCl tenha sido utilizado para ajustar o pH, a degradação desacelerou entre 3 e 6 meses, possivelmente devido à formação de CaCO<sub>3</sub>. Ao contrário, as amostras de cimento embutido em calcário expostas à salmoura saturada com CaCO<sub>3</sub> não apresentaram sinais visíveis de ataque e nem aumento de permeabilidade ao longo de um ano.

Mito, Xue e Satoh, (2015) preparam amostras na forma de um minipoço, incorporando uma barra de aço carbono (API J-55) no cimento Portland (classe A) que foi inserida em um orifício feito no centro de um cilindro de rocha arenito (rocha Tago-Japão). Os experimentos foram realizados de forma semelhante às condições de um reservatório: utilizando salmoura (NaCl 0,5M), 50 °C e 10 MPa. As amostras foram expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico e também em salmoura saturada com CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que o cimento foi carbonatado até a profundidade de alguns milímetros após 56 dias; e que a alteração no aço foi mínima. Aparentemente, o arenito em torno do cimento impediu a interação direta entre o cimento e o CO<sub>2</sub>, atuando como um tampão para a manutenção do pH e/ou promoveu precipitação de carbonato que atuou como barreira para a migração do CO<sub>2</sub>.

Do ponto de vista geoquímico, há indicações que a saturação do carbonato de cálcio na solução e consequente precipitação do mesmo nos poros da rocha é importante para criar uma barreira de carbonato na interface cimento-rocha que dificulta a degradação da pasta de cimento.

A dissolução do CO<sub>2</sub> promove acidificação devido à formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que pode precipitar carbonatos. Assim, não só o pH mas também a concentração de espécies carbônicas (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) devem ser consideradas. Experiências em laboratório que promovem a degradação acelerada da pasta de cimento utilizando reagentes ácidos podem subestimar o efeito protetor de CaCO<sub>3</sub> no

cimento. Assim, o estudo utilizando sistemas pressurizados com CO<sub>2</sub> imitando o reservatório de interesse e a caracterização geoquímica completa do carbonato é essencial para entender bem a integridade dos materiais em condições de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Esta tese visa contribuir na compreensão da integridade do poço por meio da realização de investigações sobre a degradação da pasta de cimento em presença de rocha, empregando condições representativas de armazenamento geológico de carbono no cenário brasileiro, quanto ao tipo de reservatório, temperatura e pressão do poço. Para tal, foi utilizada uma rocha arenito da formação Rio Bonito da bacia do Paraná e uma solução salina de composição química similar às águas de formação encontradas em campos de petróleo do Brasil.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo da degradação da pasta de cimento Portland classe G, na interface com a rocha sedimentar arenosa da Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, na presença de água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, simulando em um reator condições geológicas de armazenamento de carbono a uma profundidade de aproximadamente 1.500m e a uma temperatura de 70°C.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Investigar o efeito da precipitação de carbonatos nos poros da rocha arenito na migração do CO<sub>2</sub>.
- Avaliar o quanto o CO<sub>2</sub> degrada a pasta de cimento ao longo do tempo de 28 e 180 dias em condições específicas de temperatura de reservatório e pressão do poço, 70°C e 15 MPa, envolvendo a presença de rocha arenito.
- Investigar a influência dos meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> no processo de degradação da pasta de cimento nas interfaces com a rocha.
- Analisar as mudanças microestruturais e de porosidade na pasta de cimento após o processo de degradação nas regiões próximas as interfaces com a rocha.



## **2. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

O conceito de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) foi introduzido em 1977, quando se verificou que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) emitido a partir de central energética de carvão poderia ser capturado e injetado em formações geológicas adequadas (Marchetti, 1977). O principal objetivo da utilização do CCS hoje é reduzir a quantidade de gases de efeito estufa no meio ambiente e armazenar o CO<sub>2</sub> na subsuperfície por milhares de anos.

Nesta prática, o armazenamento do CO<sub>2</sub> nas formações geológicas é feito por injeção do CO<sub>2</sub> no estado supercrítico. Isto é, para o CO<sub>2</sub> corresponde a um estado em que a pressão e temperatura são maiores do que 7,38 MPa e 31°C, respectivamente. O sucesso do uso de CCS depende principalmente de três parâmetros fundamentais do reservatório geológico, conhecidos como capacidade, injectividade, e confinamento do CO<sub>2</sub>. A capacidade dos reservatórios vazios é geralmente definida como a quantidade de CO<sub>2</sub> que pode ser armazenado antes de fraturar a rocha. A capacidade dos reservatórios depende de inúmeros parâmetros, incluindo carbono orgânico total, espessura, porosidade efetiva, permeabilidade, absorção isotérmica de CO<sub>2</sub> e a saturação de gás aparente dos reservatórios selecionados para fins de armazenamento (Bachu, 2003).

### **2.2. Reservatórios para Armazenamento Geológico de Carbono**

As principais opções de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas (Figura 2.1) incluem: reservatórios ativos em processo de recuperação avançada de petróleo (EOR- *Enhanced Oil recovery*), ou seja, ao produzir, pode-se injetar CO<sub>2</sub> em uma extremidade do poço fazendo com que o óleo fique menos viscoso podendo ter melhor permeabilidade nos póros da rocha. Um processo similar pode ser utilizado

para a recuperação avançada de gás (metano) em camadas de carvão (ECBM- *Enhanced Coal Bed Methane*). Também são opções de armazenamento os reservatórios depletados de petróleo e gás e aquíferos salinos profundos (*offshore* e *onshore*) (Bai et al, 2015; Barlet-Gouedard et al, 2009.), os quais são descritos nos subitens a baixo.

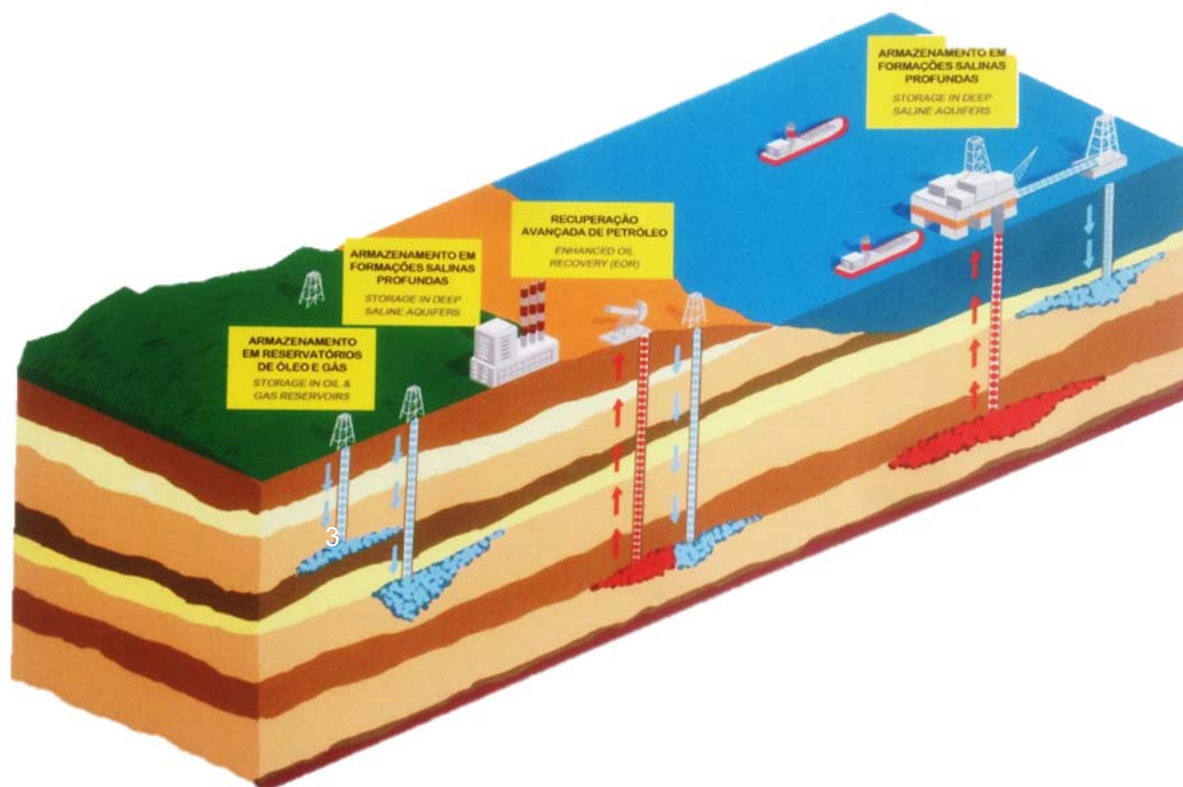


Figura 2-1 - Opções de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (Atlas Brasileiro de Captura e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>, 2016).

### 2.2.1. Reservatórios Geológicos Depletados

O tempo médio de produção de um reservatório é de cerca de 25 anos, sendo que após este tempo apresenta redução significativa na taxa de produção. O armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios depletados é considerado uma das opções mais importantes para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, apesar dos aquíferos salinos profundos terem maior capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> entre os meios existentes. Isto ocorre porque a infraestrutura subterrânea e de superfície

como poços, equipamentos e gasodutos existentes nos reservatórios depletados constitui-se em benefícios econômicos, pois os mesmos estão disponíveis no local de injeção de CO<sub>2</sub> e podem ser usados com pequenas ou nenhuma modificação dos equipamentos (Li *et al.*, 2006).

Desta forma, estes reservatórios apresentam grande potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por longos períodos de tempo (>1000 anos). Após o processo de injeção de CO<sub>2</sub>, que pode durar anos, os poços são fechados por diversos tampões de pasta de cimento para evitar a fuga do CO<sub>2</sub> à superfície (Lécolier *et al.*, 2007).

### **2.2.2. CO<sub>2</sub> e Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)**

Devido a preocupações sobre o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> pelas usinas que consomem combustíveis fósseis, há uma forte ênfase no desenvolvimento de um método econômico para a utilização de captura e armazenamento de carbono (CCS). Uma área de interesse atual para a utilização do CO<sub>2</sub> é a recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery-EOR*) a partir de reservatórios depletados, processo ilustrado na Figura 2.2. Como mencionado anteriormente, a injeção de CO<sub>2</sub> faz com que o óleo fique menos viscoso permitindo ter melhor permeabilidade nos poros da rocha. A eficiência da produção de óleo é altamente dependente da taxa de CO<sub>2</sub> injetado e da pressão de injeção (IPCC, 2005).

Antes da implantação em larga escala desta tecnologia, é importante compreender os mecanismos que podem maximizar a eficiência da produção do óleo, bem como a capacidade do sequestro de CO<sub>2</sub> por otimização destes parâmetros da injeção.

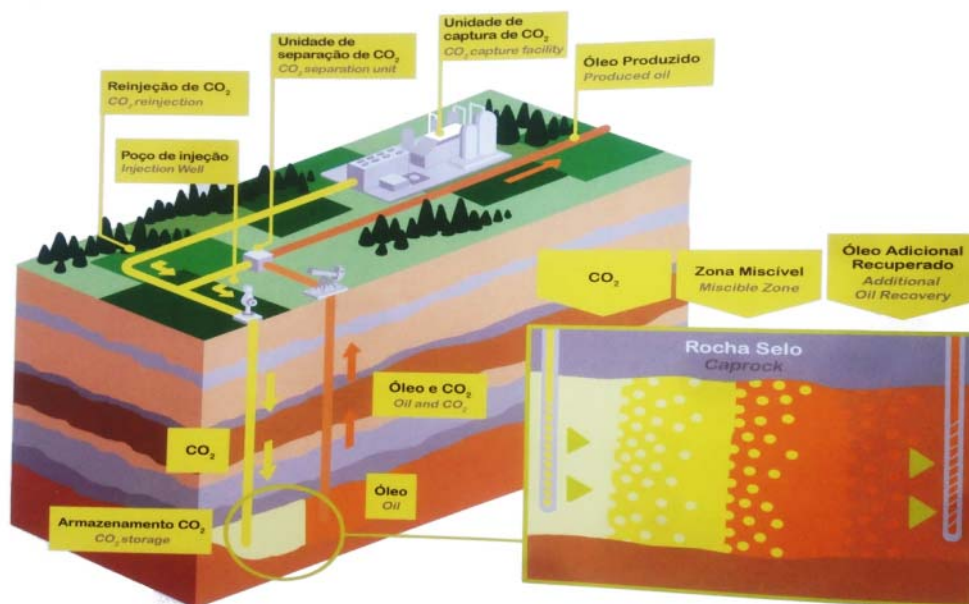


Figura 2.2 - Esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO<sub>2</sub> (Atlas Brasileiro de Captura e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>, 2016).

Um exemplo de uso de EOR é na formação de Bakken (Figura 2.3), um dos reservatórios mais importantes da América do Norte. A combinação de perfuração horizontal em multi-fase tem impulsionado a produção de petróleo nesta formação, onde Middle Bakken e Three Forks são as duas camadas primárias que possuem melhores propriedades, tais como porosidade e saturação de óleo. No entanto, o fator de recuperação de óleo primário é muito baixo devido às características da formação, resultando em volumes substanciais de óleo ainda permanecendo no solo. Na injeção do CO<sub>2</sub> os resultados mostram que a difusão do CO<sub>2</sub> desempenha um papel significativo na melhoria da recuperação de petróleo nos reservatórios depletados. Adicionalmente, a formação rochosa com menor permeabilidade, maior comprimento de fratura e maior heterogeneidade é mais favorável para o processo de injeção de CO<sub>2</sub> pelo processo *huff-n-puff* (Yu et.al., 2015).

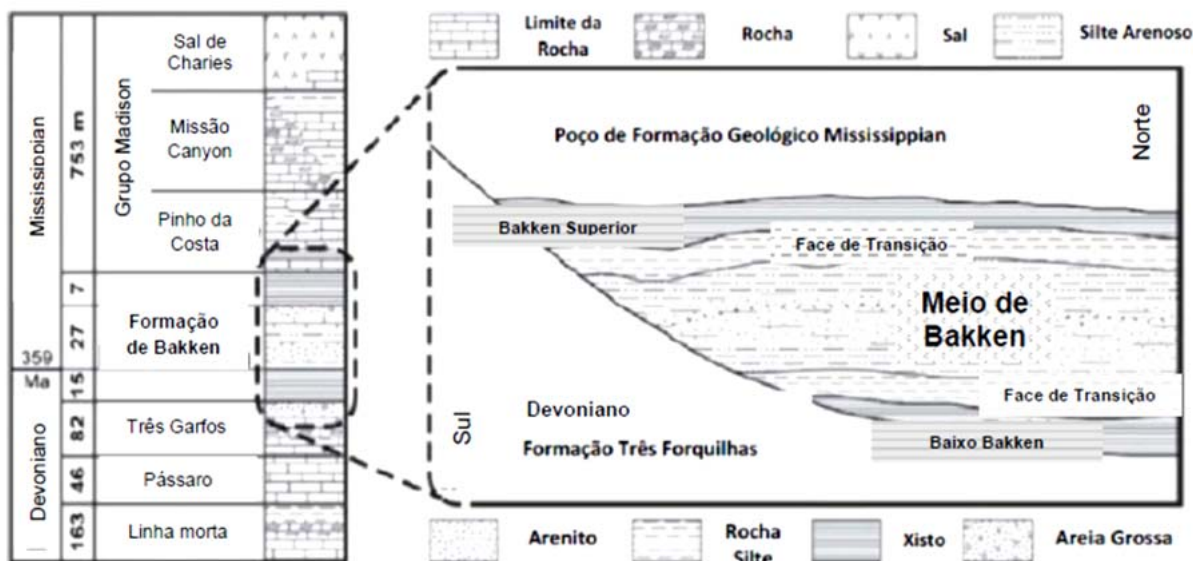


Figura 2.3 – Secção transversal da formação de Bakken com múltiplas camadas. (Adaptado de Yu et.al., 2015).

### 2.2.3. Aquíferos Salinos Profundos

Uma grande porção de CO<sub>2</sub> armazenado terá de ocorrer em reservatórios salinos, pois estes são mais disponíveis do que recursos de hidrocarboneto (Buscheck et.al., 2016).

Os aquíferos salinos profundos são rochas sedimentares saturadas com água ou salmoura contendo alta concentração de sal dissolvido. Tal formação existe na maior parte das regiões do mundo e pode ter grande capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub>. No entanto, a estimativa da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações salinas é um desafio, pois existem vários mecanismos de armazenamento, incluindo aprisionamentos físicos, dissolução, e aprisionamento mineral. Além disso, as relações e interações entre estes diferentes mecanismos são muito complexas, ao longo do tempo, e são altamente dependentes das condições locais (IPCC, 2005).

Devido ao alto conteúdo de sal e a elevada profundidade destas formações, os aquíferos não se caracterizam como fontes de água potável e nem como água para

ambientes industriais ou irrigação, o que é considerado mais um ponto positivo como opção de armazenamento geológico (Heyberger, 2005; IEA, 2010; Wildenborg, 2005).

O projeto Sleipner, no mar do norte, é um bom exemplo de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações salinas. Mais de 1 MtCO<sub>2</sub> é removido anualmente da produção natural de gás e injetado na geosfera. A operação começou em outubro de 1996 e estima-se atingir durante a sua vida útil um total de 20 MtCO<sub>2</sub> armazenado (IPCC, 2005).

No Brasil, a formação Rio Bonito, na Bacia do Paraná, apresenta características adequadas, tanto geológicas quanto geográficas, para que seja realizado o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Apresenta profundidade adequada para a injeção de CO<sub>2</sub> em fase supercrítica (mínimo de 800 m) e é formada por arenitos de boa porosidade e permeabilidade (Ketzer, 2003).

### **2.3. Armazenamento Geológico do CO<sub>2</sub> e Interações com o Meio**

Um dos maiores desafios para garantir o armazenamento subterrâneo seguro é a integridade dos materiais. A injeção de CO<sub>2</sub> poderá causar corrosão severa nas tubulações metálicas e na pasta de cimento que reveste o poço. A identificação, quantificação e a mitigação da corrosão é a chave para alcançar condições de armazenamento satisfatórias. Por outro lado, a perda da integridade mecânica devido às cargas cíclicas e térmica na vida útil também poderá ocorrer. Logo, avaliar a integridade do poço é de suma importância para garantir uma operação de armazenamento seguro.

Uma das maiores preocupações em projetos de sequestro e armazenamento é a degradação do cimento Portland, devido à sua exposição a CO<sub>2</sub> supercrítico (Abid *et al.*, 2015). Em poços de armazenamento de carbono (CCS), a pasta de cimento é atacada pelo CO<sub>2</sub> em presença de água ou umidade, juntamente com as tensões de tração do solo.

O resultado da perda da integridade do poço é a criação de diferentes vias de fuga para a subida de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Figura 2.4). O vazamento pode ocorrer através ou ao longo dos poços abandonados ou ativos, durante a injeção de CO<sub>2</sub>. Os poços abandonados, especialmente os que são indevidamente ligados e abandonados, tem um grande potencial para o CO<sub>2</sub> escapar. Os mecanismos responsáveis pela perda da integridade são subdivididos em degradação química, defeito na construção e deformações térmicas e mecânicas (Bai et. al., 2016).

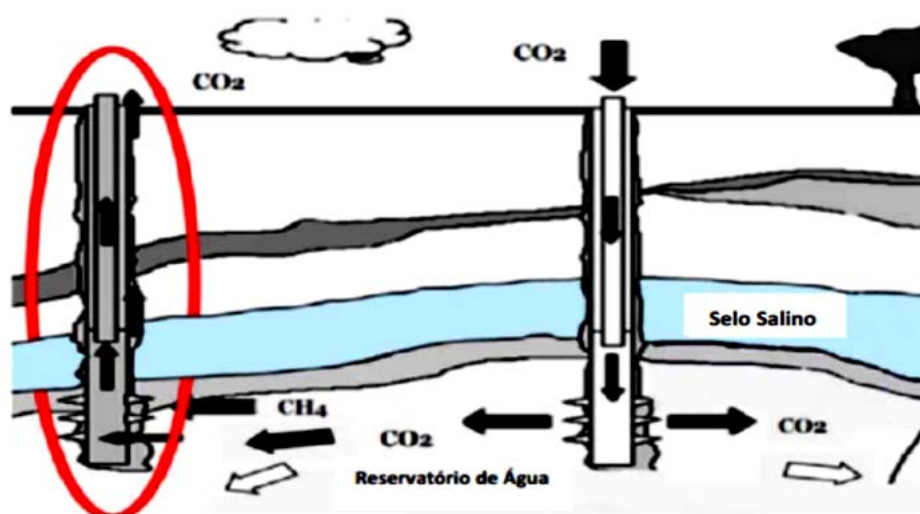


Figura 2.4 – Corte esquemático do poço (Bai et. al., 2016).

A perfuração, completação, produção e abandono são fases que envolvem todo o sistema de um poço de petróleo, sendo que as características de cada uma das fases são as que determinam a integridade do poço.

Danos geomecânicos englobam todas as alterações induzidas pelo estresse na condutividade hidráulica e dos materiais que compõe o poço. Hidroquímica refere-se a qualquer alteração da condutividade hidráulica na região, normalmente conhecido como dano de formação. Portanto, a eficiência na remoção da lama é importante durante as operações de cimentação inibindo desenvolvimento de canais de lama, impactando sobre a integridade hidráulica do poço.

A degradação da pasta de cimento, alteração da porosidade, deve-se a reações geoquímicas, processo este desenvolvido em condições *in-situ*.

Os poços perfurados através de seções de sal podem potencialmente apresentar problemas de integridade no seu comprimento devido à diferentes deformações das camadas geológicas de sal constituídas de rochas heterogêneas, onde a camada de sal irá expandir, mas outras camadas não, o que resultará na criação de tensões de cisalhamento entre as camadas. Durante as operações e pós CCS, as camadas de sal podem agir como barreiras naturais para o CO<sub>2</sub> migrar para além dos tampões da pasta de cimento e da bainha, devido à sua impermeabilidade. Entretanto, danos geomecânicos devido a camadas de sal, define risco potencialmente baixo. A fase que vai suportar o maior impacto será a pasta de cimento degradada, o que resulta em perda da resistência mecânica acompanhado por aumento da porosidade (Bai et. al., 2016).

O principal meio de aprisionamento geológico de CO<sub>2</sub> é via mecanismo físico sob selos de baixa permeabilidade (*caprock*), tais como os xistos e as camadas de sal. As bacias sedimentares são fisicamente ligadas por armadilhas estruturais, que incluem formações rochosas fraturadas ou dobradas. Tais falhas podem agir como barreiras de permeabilidade. Já as armadilhas estratigráficas são formadas por mudanças nos tipos de rochas causadas pela variação do meio onde foram depositadas, gerando barreiras de permeabilidade. As armadilhas hidrodinâmicas ocorrem em formações salinas, onde o CO<sub>2</sub> dissolvido pode migrar lentamente. Subseqüentemente, a redução da pressão poderia, então, liberar o CO<sub>2</sub> dissolvido para uma fase mineral por uma precipitação mineral (Bachu *et al.*, 1994).

Os aprisionamentos geoquímicos incluem reações CO<sub>2</sub>-água-rocha, aumentando a capacidade de armazenamento do reservatório. Parte do CO<sub>2</sub> pode solubilizar em águas de formação em um aprisionamento de solubilidade ou ser convertido em minerais de carbonato estáveis, conhecido como armadilha mineral, diminuindo a probabilidade de migração do CO<sub>2</sub> (Bachu *et al.*, 1994).

Entretanto, nem todas as interações do CO<sub>2</sub> no reservatório geológico são benéficas, pois as reações de dissolução/precipitação podem alterar as características de porosidade e permeabilidade do meio de tal forma que pode dificultar a injeção de



CO<sub>2</sub> ou mesmo propiciar a migração do fluido. Por exemplo, a precipitação excessiva de calcita (CaCO<sub>3</sub>) poderia bloquear o percurso do fluxo de CO<sub>2</sub> na rocha reservatório necessário para manter elevadas as taxas de injeção. Contrariamente, a dissolução de minerais da rocha selo poderia resultar na abertura de caminhos para migração do CO<sub>2</sub>. Os mesmos problemas podem ocorrer nos materiais de completação do poço, porém de uma forma acelerada entre o CO<sub>2</sub> e a pasta de cimento e o tubo de revestimento do poço. Contudo, um dos aspectos mais descuidados é o entendimento dos efeitos em longo prazo do meio geológico na durabilidade e integridade da pasta de cimento de completação de poços (Rochelle *et al.*, 2004). Um esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> e possíveis interações com água, rocha e o poço é apresentado na Figura 2.5.

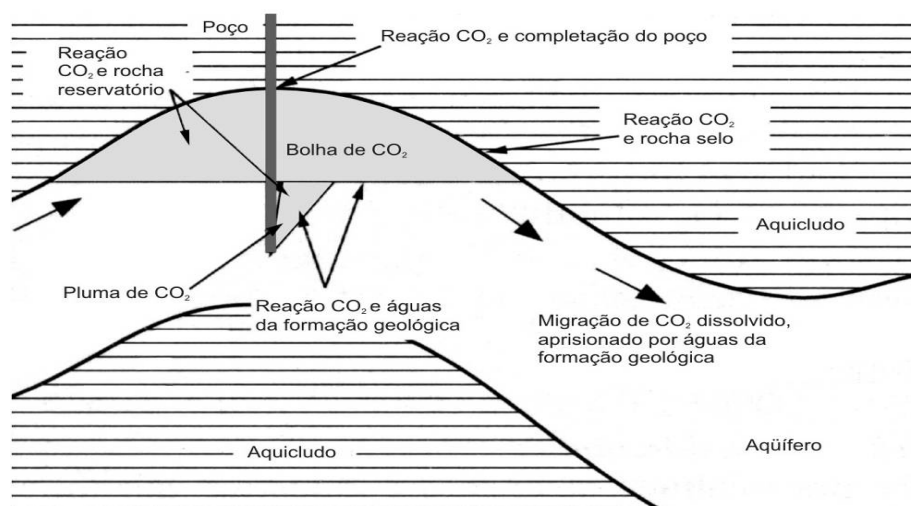


Figura 2.5 - Esquema demonstrativo do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> e possíveis interações com água, rocha e o poço (Rochelle *et al.*, 2004).

### 3. PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

Os reservatórios geológicos encontram-se geralmente em profundidades superiores a 800 m, no qual o dióxido de carbono encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura (gradiente geotérmico de aproximadamente 30°C/km) e pressão (gradiente hidrostático de aproximadamente 10 MPa/km) acima do seu ponto crítico (Marini, 2007; IPCC, 2005). No entanto, a profundidade em que o CO<sub>2</sub> apresenta as condições supercríticas é bastante variável, pois depende da temperatura superficial de injeção e os gradientes geotérmicos do local (Bachu 2000; Bachu 2002; Bachu, 2003).

O diagrama de fases do CO<sub>2</sub>, a variação de densidade e viscosidade do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão são apresentadas nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

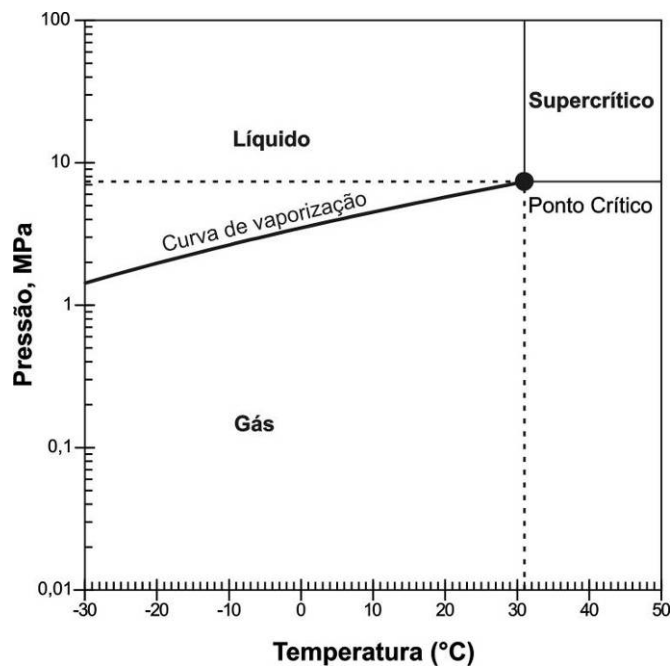


Figura 3.1 - Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2002).

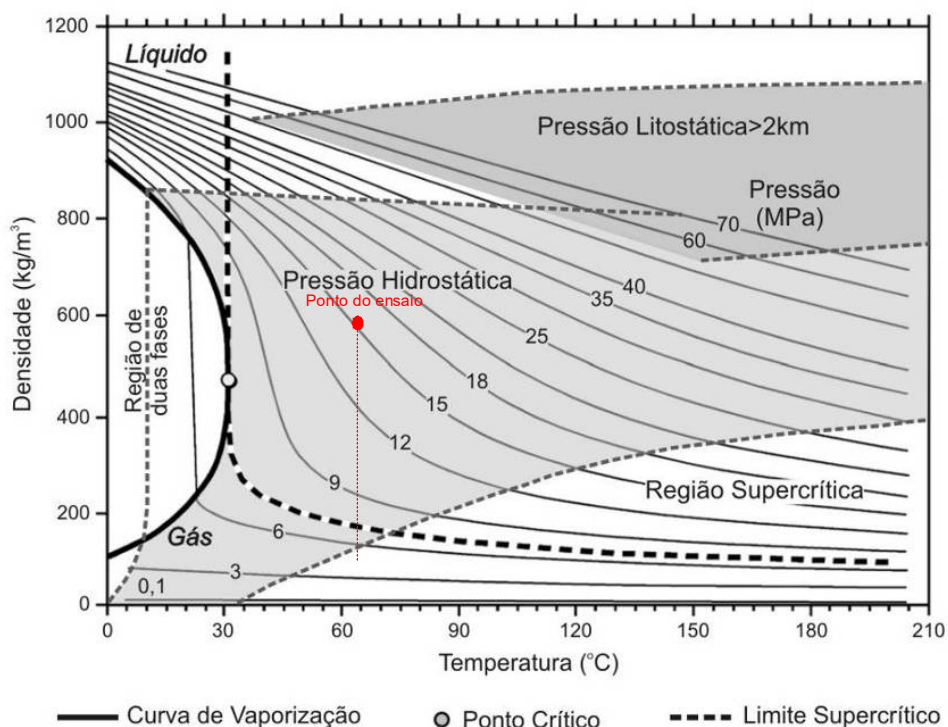


Figura 3.2 - Densidade do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003). Ponto do ensaio: corresponde à temperatura e pressão utilizadas nos testes experimentais deste trabalho.

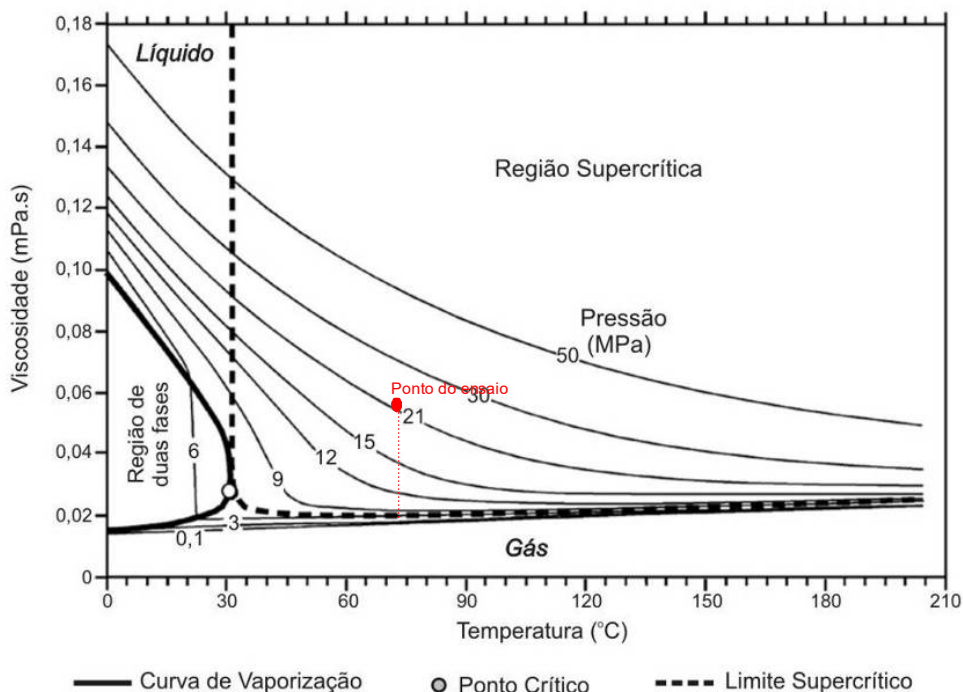


Figura 3.3 - Viscosidade do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu, 2003). Ponto do ensaio: corresponde à temperatura e pressão utilizadas nos testes experimentais deste trabalho.

O dióxido de carbono pode mudar de fase supercrítica para a fase líquida e, da líquida para a fase gasosa em toda a extensão da curva de vaporização (Figura 3.1) através da região de duas fases.

Em condições atmosféricas normais, o CO<sub>2</sub> é termodinamicamente estável, com uma densidade de 1,87 kg/m<sup>3</sup>, maior que a do ar. Já em temperaturas superiores a 31,1°C e pressões superiores a 7,38 MPa (Figura 3.2), o CO<sub>2</sub> é supercrítico se comporta como um gás com densidades elevadas, que variam entre 150 kg/m<sup>3</sup> a > 800 kg/m<sup>3</sup> (Figura 3.2), similares a um estado líquido. Quanto maior for a densidade do CO<sub>2</sub>, mais eficiente será o seu aprisionamento geológico como uma fase imiscível. Além disso, as forças ascendentes que proporcionam a migração do CO<sub>2</sub> diminuem com o aumento da densidade, sendo mais eficiente o armazenamento do gás (Bachu, 2003).

Já a viscosidade do CO<sub>2</sub> supercrítico diminui com o aumento da profundidade do local de armazenamento devido ao aumento da temperatura e pressão (Figura 3.3) (IPCC, 2005). A baixa viscosidade do CO<sub>2</sub> favorece uma maior mobilidade e penetração nos poros das rochas, gerando uma fase miscível com o petróleo, proporcionando assim o seu deslocamento no reservatório para o uso em recuperação avançada de petróleo (Nordbotten *et al.*, 2005; IPCC, 2005).

A água presente em formações geológicas profundas, como aquíferos, pode estar condicionada a elevadas temperaturas, muitas vezes acima do seu ponto de fusão em pressão atmosférica. Contudo não ocorre o fenômeno de vaporização da água devido às condições de pressão hidrostáticas em grandes profundidades que proporciona à água o equilíbrio na fase líquida, região acima da curva de saturação após o ponto triplo, ou seja, quanto maior a pressão e a temperatura, maior será o ponto de fusão nesta região (Figura 3.4).

A dissolução do CO<sub>2</sub> em água envolve inúmeras reações químicas que compreende primeiramente a formação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o qual posteriormente se dissocia na forma de bicarbonato iônico (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato iônico

( $\text{CO}_3^{2-}$ ), de acordo com as reações representadas pelas Equações 3.1 a 3.4 (Bachu e Adams, 2003):

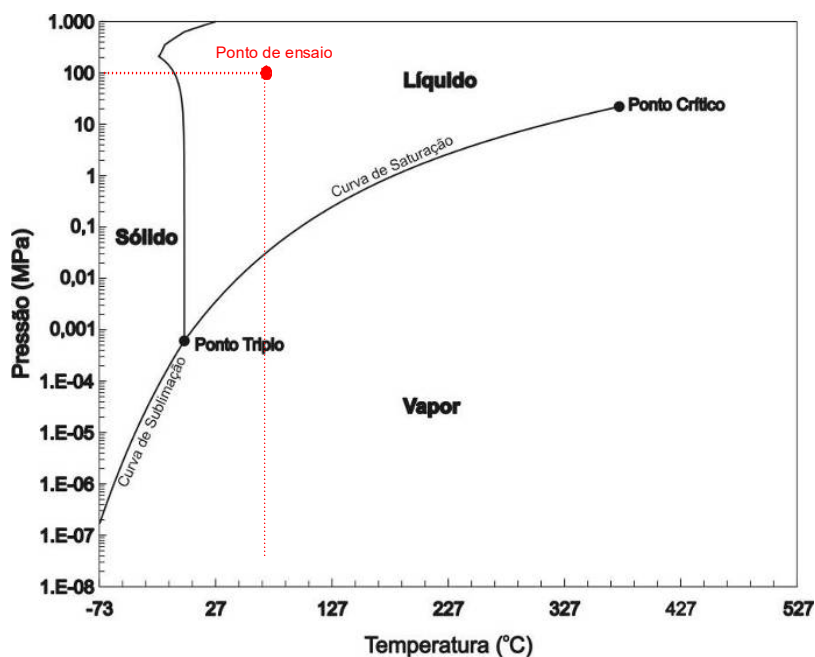
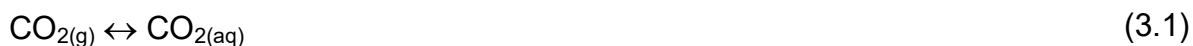


Figura 3.4 - Diagrama de fases da água em diferentes temperaturas e pressões (Chemical Logic, 1999). Ponto do ensaio: corresponde à temperatura e pressão utilizadas nos testes experimentais deste trabalho.



A solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de temperaturas próximas de  $100^\circ\text{C}$ . Após atingir um mínimo de solubilidade, a situação reverte e a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura, podendo ser superior à solubilidade inicial (Figura 3.5).

Em relação às águas salinas, a solubilidade do  $\text{CO}_2$  diminui conforme o aumento do percentual de salinidade, porém pode ocorrer certo aumento com a

elevação da temperatura e pressão (Figura 3.6). A introdução de CO<sub>2</sub> em um aquífero pode provocar reações de dissolução-precipitação no meio e alterações no pH (Bachu e Adams, 2003, Hangx, 2005).

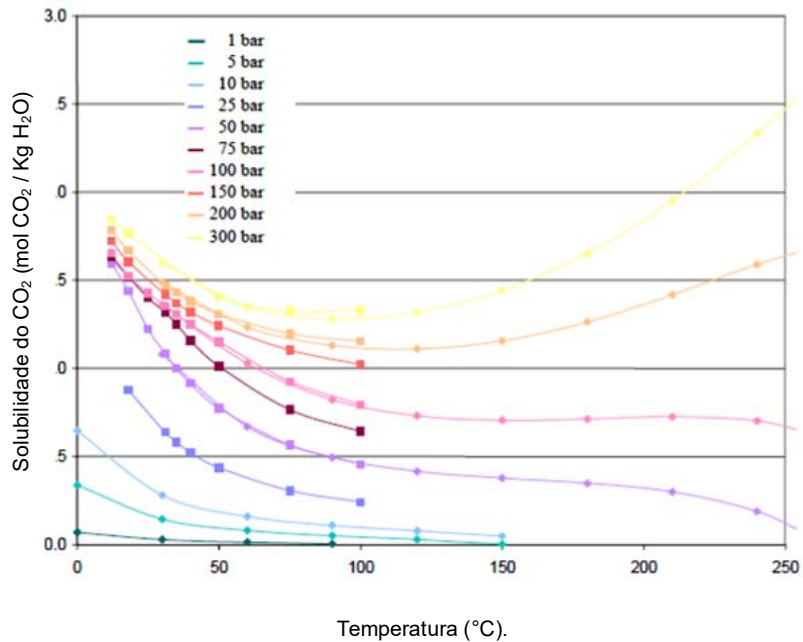


Figura 3.5 - Variação da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água com diferentes temperaturas e pressões (Hangx, 2005).

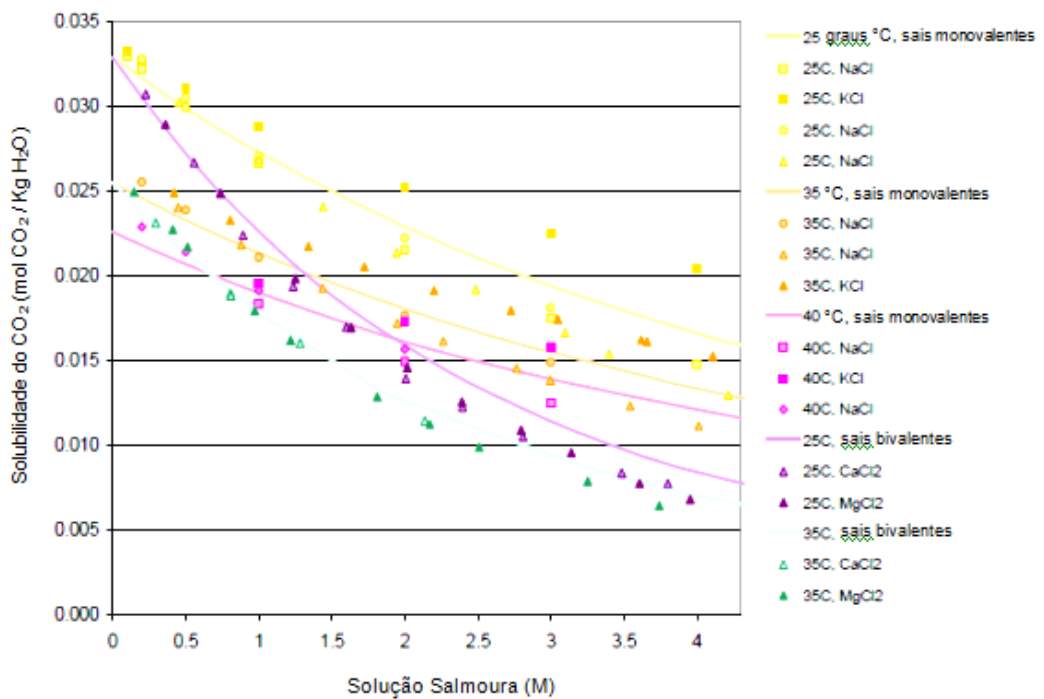


Figura 3.6 - Variação da solubilidade do CO<sub>2</sub> em salmoura com a salinidade da água (Hangx, 2005).

Barlet-Gouédard *et al.* (2009) realizaram estudos comparativos com exposição do cimento Classe G a 90°C e 28 MPa em água saturada com CO<sub>2</sub> e em solução salina (NaCl 4M) saturada com CO<sub>2</sub> durante dois dias e observaram uma diferença de 10 vezes na profundidade da camada alterada quimicamente em função da presença ou não de NaCl (ver Figura 3.7). Esta diferença foi atribuída ao menor teor de CO<sub>2</sub> na solução com presença de NaCl.

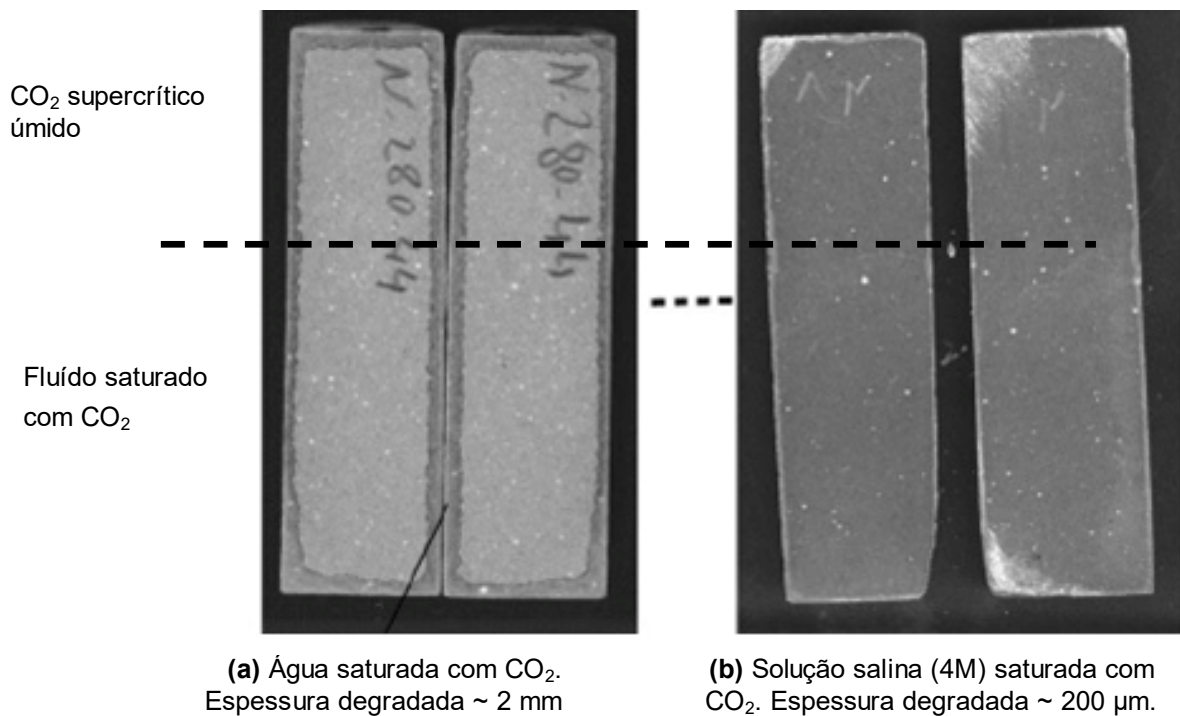


Figura 3.7- Cimento Classe G exposto em água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina (4M) saturada com CO<sub>2</sub> a 90°C e 28 MPa durante dois dias. Barlet-Gouédard *et al.* (2009).

## 4. CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE CIMENTAÇÃO

### 4.1. Cimento Portland

Os cimentos mais utilizados na cimentação de poços de petróleo são os cimentos Portland, mas de composição química especial para este tipo de aplicação.

As matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento Portland, são: cal, sílica, alumina e óxido de ferro. Estas substâncias, quando aquecidas, reagem entre si formando os quatro principais componentes do cimento: o silicato tricálcico ou alita ( $C_3S$ ), o silicato dicálcico ou belita ( $C_2S$ ), o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e o ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), com suas respectivas quantidades que se encontram aproximadamente com 42-60%, 14-35%, 6-13% e 5-10% respectivamente (Mehta e Monteiro, 2008).

O cimento Portland resulta da moagem do clínquer, obtido através de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera, que são dosados e homogeneizados. Posteriormente, o material é conduzido a fornos cilíndricos com mais de 1450°C de temperatura. Após sofrer um aquecimento prévio, a mistura começa a ser aquecida até se transformar de pó em um líquido pastoso. A primeira reação que se processa é a reação do óxido de ferro com a alumina e cal, formando ferro aluminato tetracálcico, até o esgotamento do conteúdo de ferro. A segunda reação é a combinação da alumina com o excedente de cal, formando o aluminato tricálcico, até o esgotamento do conteúdo de alumina. Finalmente acontece a formação do silicato tricálcico e o silicato dicálcico, podendo ainda resultar cal livre em pequenas quantidades. O clínquer saído do forno passa por um resfriador para redução de temperatura. A temperatura de saída do clínquer varia de 50 a 70°C. Na fase final do processo, aproximadamente 5% de sulfato de cálcio é moído junto com o clínquer com a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento. (Neville, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).



## 4.2. Principais Tipos de Cimento Portland Especial para Cimentação de Poços de Petróleo

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

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

A resistência a sulfatos é uma característica importante nos cimentos para poços de petróleo, pois os minerais de sulfatos são abundantes em formação de águas profundas. O sulfato pode se encontrar quimicamente ligado com o magnésio e sódio, na qual reage com a cal do cimento para formar hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio e sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio reage com o aluminato tricálcico do cimento para formar sulfoaluminato, que causa expansão e desagregação da pasta de cimento (Lyons, 1996).

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

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

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

Os requerimentos químicos dos cimentos classe G e H (API 10A:2002) são apresentados na Tabela 4.1, na qual são comparáveis com o cimento Portland ASTM Tipo II (ASTM C150) moídos grosseiramente, sem retardador de pega (Mehta e Monteiro, 2008), além de outros dois tipos de cimentos fabricados no Brasil tipicamente usado na construção civil. A composição química dos cimentos classe G e H é formulada a partir do método de Bogue (Bogue, 1927) que se baseia no equilíbrio de fases dos componentes do cimento.

Tabela 4-1 Requerimentos Químicos dos Cimentos classe G e H com alta resistência a sulfatos em comparação a outros.

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

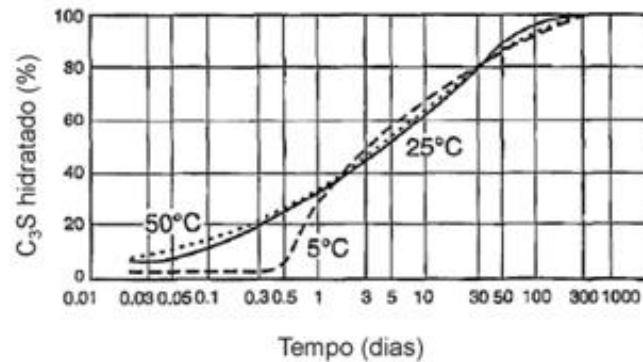
A descoberta de que o tempo de espessamento da pasta de cimento a altas temperaturas pode ser aumentado pela redução do teor de  $C_3A$  e pela finura do cimento Portland comum (com o uso de granulometria mais grossa) levou ao desenvolvimento destes cimentos. No caso de aplicação de temperatura acima de  $82^\circ\text{C}$ , a pega do cimento deve ser retardada ainda mais pela adição de lignossulfonatos, produtos de celulose, ou sais de ácido contendo hidroxila. Para temperatura acima de  $110^\circ\text{C}$ , a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  deve ficar abaixo de 1,3 com a adição de sílica para atingir alta resistência após o endurecimento (Mehta e Monteiro, 2008).

#### 4.3. Hidratação do Cimento Portland para Poços de Petróleo

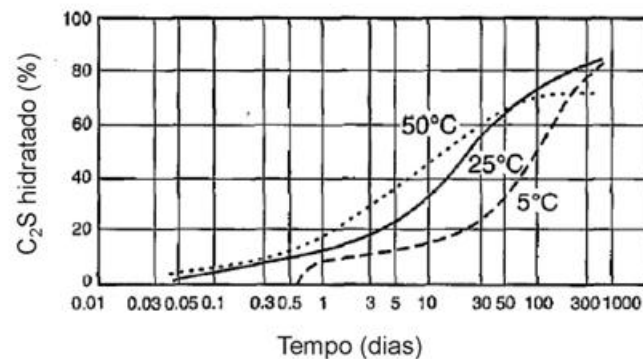
Na presença de água ocorre a hidratação dos compostos do cimento, gerando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita e o monossulfato hidratado. Nos primeiros minutos de hidratação do cimento aparecem os primeiros cristais aciculares de etringita. Algumas horas depois, cristais prismáticos grandes de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrilares de silicato de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio ocupado inicialmente pela água e partículas de cimento em dissolução. Após alguns dias de hidratação, dependendo da proporção de alumina-sulfato do cimento, a etringita pode se tornar instável e se decompor para formar o monossulfato hidratado, com forma de placas hexagonais (Mehta e Monteiro, 2008). A (Figura 4.1) apresenta a evolução típica de hidratação do cimento (fases  $C_3S$  e  $C_2S$ ) com o tempo e para diferentes temperaturas (Nelson, 1990).

Em temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$  o composto C-S-H é parecido com um gel (Figura 4.3) que representa de 50 a 60% do volume de sólidos na pasta de cimento, e é em grande parte o responsável pela coesão e resistência mecânica do cimento hidratado, devido principalmente às forças de ligações interatômicas de Van der Waals. A estequiometria do C-S-H não é bem definida, pois a relação C/S ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) e o teor de água variam, modificando sua morfologia, que pode se caracterizar por fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino (Neville, 1997; Taylor, 1997; Mehta e Monteiro,

2008).



(a)



(b)

Figura 4.1 - Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland com o tempo. a)  $C_3S$  e b)  $C_2S$ . Adaptado de Nelson (1990).

Os cristais de hidróxido de cálcio, que constituem de 20 a 25% do volume da pasta hidratada, apresentam uma estequiometria definida com cristais grandes sob a forma de prismas hexagonais (Figura 4.2). A sua morfologia pode ser afetada pelo espaço disponível, temperatura de cura e impurezas presentes no sistema (Mehta e Monteiro, 2008).

Quando a temperatura ultrapassa os  $100^\circ\text{C}$  nos primeiros dias de hidratação, a maioria dos cimentos reduz a sua resistência à compressão e aumentam a sua permeabilidade, recuperando depois de um tempo de hidratação estas propriedades (Bensted, 1995; Luke, 2004). Esse fenômeno é conhecido como retrogressão, devido à transformação do C-S-H amorfo em fases altamente cristalinas e mais estáveis em temperaturas elevadas (Méducin *et al.*, 2008; Scherer *et al.*, 2005), porém com baixa resistência mecânica como, por exemplo, o  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (Figura 4.3a)

(Méducin *et al.*, 2001) presente nas fases ricas em cal (C/S=2) que é formado principalmente no início da hidratação do cimento a partir de 130°C, sendo a sua formação também favorecida com a presença de elevadas pressões (Méducin *et al.*, 2008). Este componente dissolve-se para formar outras fases com o aumento da temperatura, como a hilebrandita (Figura 4.3b) com a mesma relação de C/S e a jaffeita (Figura 4.3c) com maior relação C/S (Méducin *et al.*, 2007).

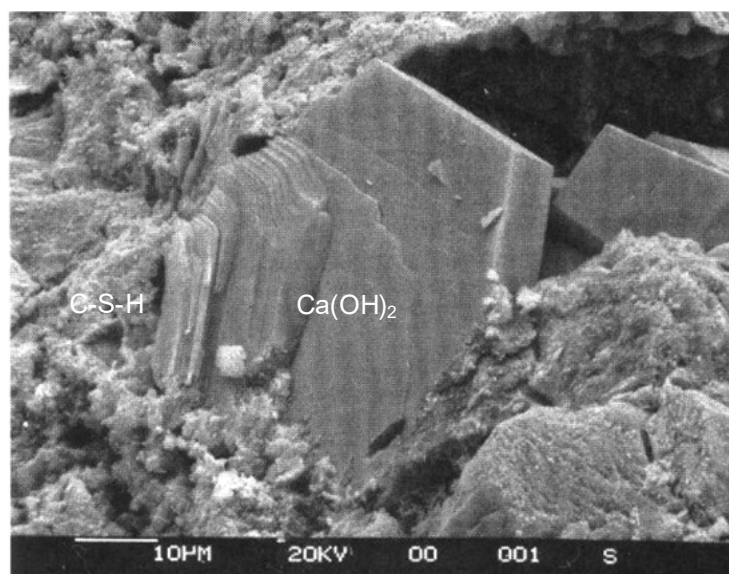


Figura 4.2- Cristais de hidróxido de cálcio euédrico em uma matriz de C-S-H após um dia de hidratação do cimento Portland classe G em 30°C de temperatura (Rochelle *et al.*, 2004).

Em temperaturas elevadas (acima de 600°C) o C-S-H se decompõe principalmente na forma de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S (Peng e Huang, 2008). As fases cristalinas formadas dependem diretamente da relação molar de C/S no sistema C-S-H, da temperatura e em menor escala da pressão (Luke, 2004). Porém, a aplicação de elevadas pressões na hidratação do cimento adianta a precipitação da portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>] (Méducin *et al.*, 2008). A Figura 4.3 mostra as fases formadas dependentes destas condições. As novas fases formadas na microestrutura do cimento podem apresentar diferentes volumes molares em relação ao C-S-H amorfo (Figura 4.4.e Tabela 4.2), provocando assim o acúmulo de tensões e alteração no volume dos poros.

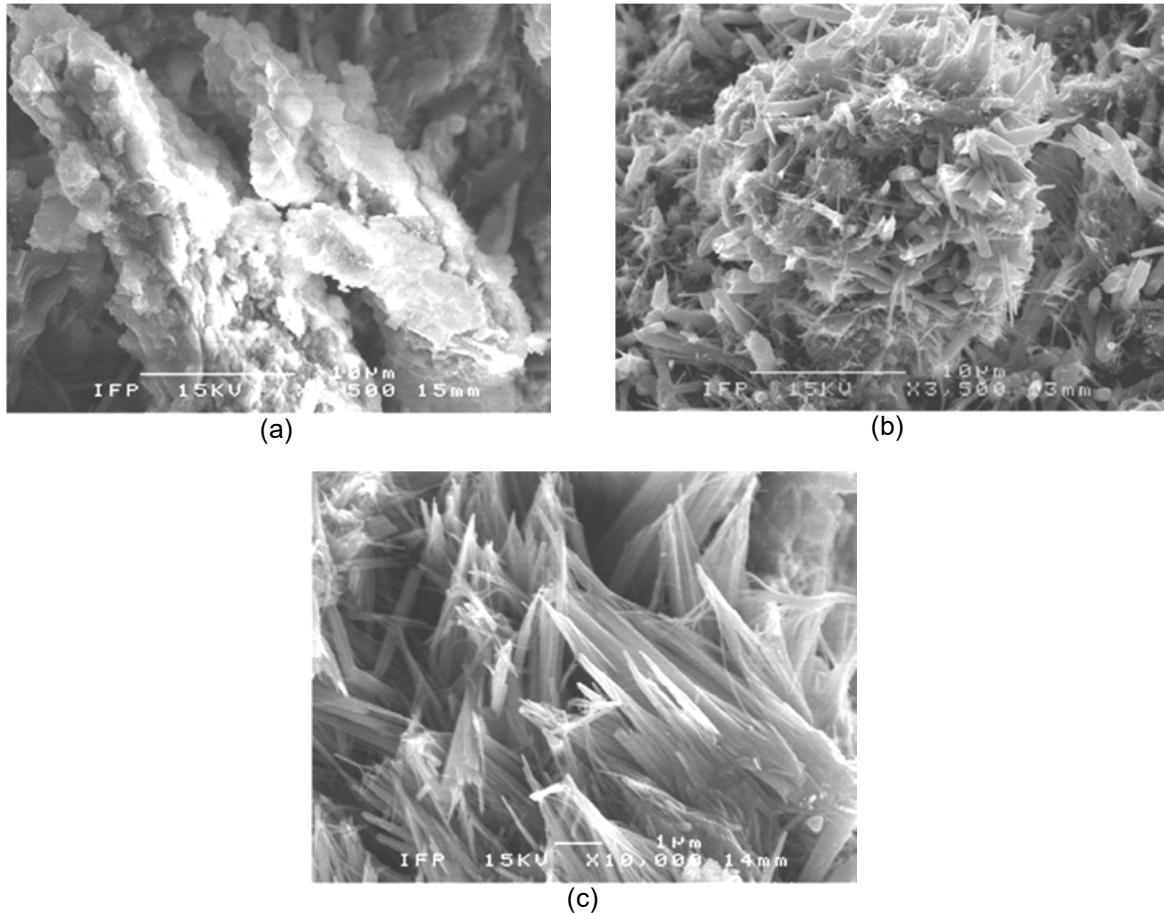


Figura 4.3 - Microestrutura dos cristais formados na pasta de cimento devido à temperatura (a:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, b: hillebrandita e c: jaffeita) (Méducin *et al.*, 2007).

A adição de materiais siliciosos ao cimento reduz a relação de C/S para 1,0 ou menor, próximo de uma condição isotrópica, impedindo a formação de fases ricas de cal em CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Esse processo evita a força de retrogressão (temperatura > 100°C), além de proporcionar alta resistência após a hidratação da pasta de cimento devido às fases geradas, como a tobermorita (Luke, 2004; Jupe *et al.*, 2008). Este conhecimento tornou-se importante para o desenvolvimento de inúmeros aditivos de sílica para cimentos especiais para poços de petróleo (Mehta e Monteiro, 2008; Colston *et al.*, 2005).

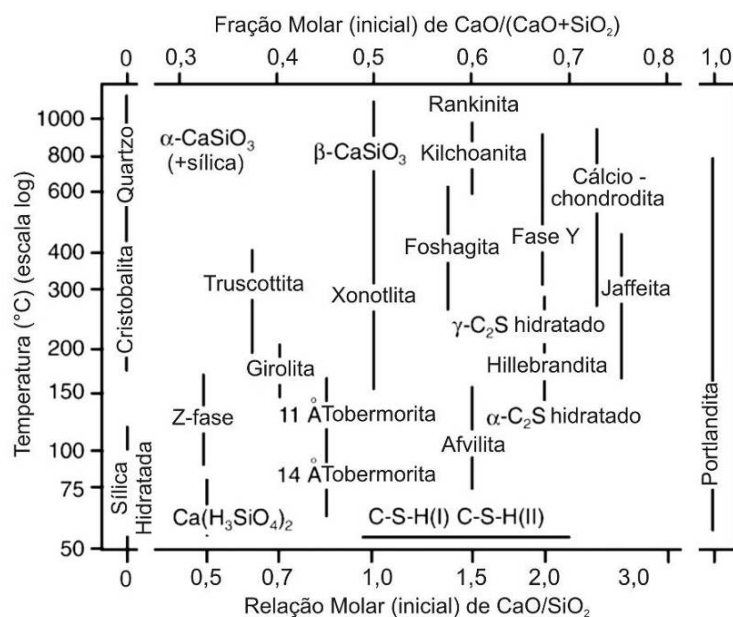


Figura 4.4 - Fases do silicato de cálcio hidratado entre 50°C e 1000°C (Taylor, 1964).

Tabela 4-2 - Fases do silicato de cálcio e o respectivo volume molar (Banco de dados do *Mineralogical Society of America*, 2008).

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

A incorporação de silício ao cimento produz numerosas fases cristalinas novas co-relacionadas com a temperatura, tais como o mineral tobermorita  $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$  que se forma acima de  $110^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura se aproxima de  $150^\circ\text{C}$  ocorre o aparecimento da xonotlita  $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$  (Figura 4.5), que apresenta uma estrutura mais porosa que o C-S-H, sendo comum sua formação nas condições geotérmicas dos poços (Scherer *et al.*, 2005). A aproximadamente  $250^\circ\text{C}$  a truscottita  $[\text{Ca}_{12}\text{Mn}^{2+}_2\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  se forma em detrimento da girolita  $[\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , coexistindo com a xonotlita até suas temperaturas de estabilidade máxima, ou seja,  $400^\circ\text{C}$ . Estas fases ricas em sílica no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  são intrinsicamente resistentes e podem melhorar a estabilidade e a integridade mecânica do cimento em altas temperaturas na ausência de salmoura. No entanto, devido a pequenas diferenças nas suas respectivas densidades, a recristalização pode desestabilizar e aumentar a permeabilidade no cimento (Luke, 2004; Meller *et al.*,

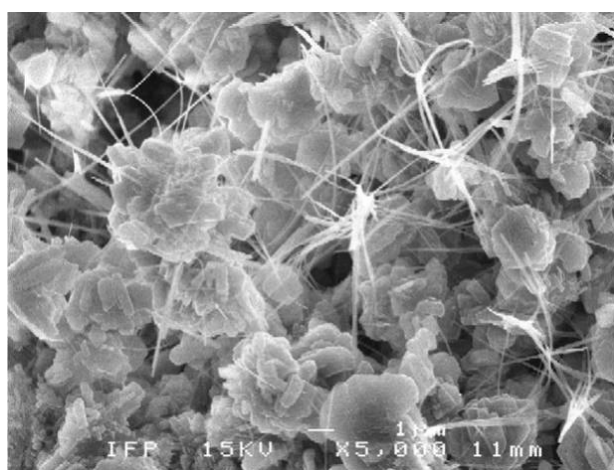


Figura 4.5- Microestrutura do cristal de xonotlita (fibras) na pasta de cimento (Méducin *et al.*, 2007).

#### 4.3.1. Permeabilidade/Difusão do $\text{CO}_2$ na Pasta de Cimento

Os materiais porosos como o cimento hidratado permitem a entrada de solução e fluído através do transporte por capilaridade, sendo regidas pela tensão superficial da solução dos poros que depende das características de viscosidade e densidade. A permeabilidade ( $k'$ ) na pasta de cimento depende principalmente da estrutura dos poros, ou seja, o diâmetro, conectividade e distribuição dos poros. O



coeficiente de permeabilidade da pasta de cimento recém misturada é da ordem de  $10^{-14} \text{ m}^2$ , com o progresso da hidratação a porosidade capilar decresce diminuindo também o coeficiente de permeabilidade. A permeabilidade típica da pasta de cimento após o processo de hidratação é de aproximadamente  $10^{-20} \text{ m}^2$  ( $10^{-5}$  miliDarcy), utilizando o fator de conversão ( $k = 10^7 k'$ ), obtém-se a permeabilidade em unidade linear de fluxo ( $k$ ) aproximado de  $10^{-13} \text{ m/s}$ , onde os poros que controlam a permeabilidade em materiais cimentosos são extremamente pequenos ( $<10\text{nm}$ ) (Mehta e Monteiro, 2008; Scherer *et al.*, 2007; Nelson, 1990; Scherer *et al.*, 2005; Celia *et al.*, 2004; Christensen *et al.*, 1996).

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

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

Onde,  $Q$  é o fluxo do fluido no meio ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $k'$  é a permeabilidade do meio ( $\text{m}^2$ ),  $A$  é área transversal do meio ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $\text{kg/m.s}$  ou  $\text{Pa.s}$ ),  $l$  é o comprimento de exposição do meio ( $\text{m}$ ) e  $(P_1 - P_2)$  é a diferença de pressão entre o meio interno (pressão capilar) e o meio externo (ex: atmosférico).

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

A taxa de penetração de  $\text{CO}_2$  no volume da pasta de cimento pode ser estimada com base na difusão dada pela segunda Lei de Fick que relaciona o tempo

com as características difusivas do material, como mostra a equação 9 de forma simplificada (Tuutti, 1982).

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

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

A Tabela 4.3 mostra coeficientes de difusão do  $CO_2$  no cimento obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais. Os coeficientes de difusividades calculados com base em dados experimentais variam entre  $10^{-14}$  a  $10^{-11}$   $m^2/s$  para os diferentes autores, exceto para o caso de Duguid (2009), cujos experimentos envolveram a presença de rocha e tempo de ensaio longo (um ano). O baixo coeficiente de difusão encontrado por este autor ( $10^{-16}$  a  $10^{-17}$   $m^2/s$ ) foi atribuído à precipitação de carbonatos nos poros da rocha que dificultou a difusão do  $CO_2$  através da mesma para chegar até o cimento.

Tabela 4-3 - Coeficientes de difusão do  $CO_2$  obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais.

Autor/Condição Experimental	Coeficiente de difusão (D) do $CO_2$ no cimento ( $m^2/s$ )
Barlet-Goudart et. al. (2006) Água- 90°C-28 MPa	$1,34 \times 10^{-11}$
Duguid e Scherer (2010) Solução salina 0,5M- 25°C- Patm	$1,01 \times 10^{-12}$
Kutchuko et. al. (2007,2008) $CO_2$ supercrítico úmido- 50°C-30 MPa	$1,90 \times 10^{-14}$
Laudet et al. (2011) Água- 90°C-8 MPa	$\sim 3,00 \times 10^{-12}$
Moraes (2012) Água- 50°C-15 MPa	$7,3 \times 10^{-12}$
Moraes (2012) Água- 90°C-15 MPa	$8,6 \times 10^{-12}$
Duguid (2009) Solução salina, pressão atmosférica 20°C e 50 °C, com a presença de rocha	$10^{-16}$ a $10^{-17}$

O processo de carbonatação acelerada na pasta de cimento propicia grande quantidade de precipitação de carbonato de cálcio na zona adjacente à borda da superfície (Figura 5.4) com características de baixa porosidade, fazendo com que a taxa de difusão decresça com o tempo, fator que em alguns casos dificulta uma projeção linear e contínua da carbonatação (Kutchko *et al.*, 2007; Strazisar *et al.*, 2008). Logo, a reação de carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico inicia-se rapidamente com grande taxa de penetração, porém abrandando-se com o tempo.

#### 4.4. Cimentação de Poços de Petróleo

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

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

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

disso, é usada para a cimentação de tamponamento (*plug cementing*) em poços depletados (Mian, 1992; Lyons, 1996).

A Figura 4.6 apresenta a operação de cimentação de um estágio no poço. A circulação da lama no poço faz parte da etapa de remoção de resíduos gerados na perfuração das formações rochosas. Ou seja, na operação de cimentação primária, um fluido separador é injetado para possibilitar o bombeamento da pasta de cimento, que irá se deslocar até o preenchimento do espaço anular. Dois *plugs* são usados para separar o fluido e a pasta de cimento da lama de perfuração no poço para que não haja contaminações. A cabeça de cimentação tem duas válvulas que seguram os *plugs* com pinos de liberação. Quando o fluido e a pasta de cimento são bombeados, o pino do *plug* inferior é removido, e logo após a passagem do cimento o pino do *plug* superior é removido, liberando-o e deslocando a pasta de cimento até o final do seu curso (Lyons, 1996, Nelson, 1990).

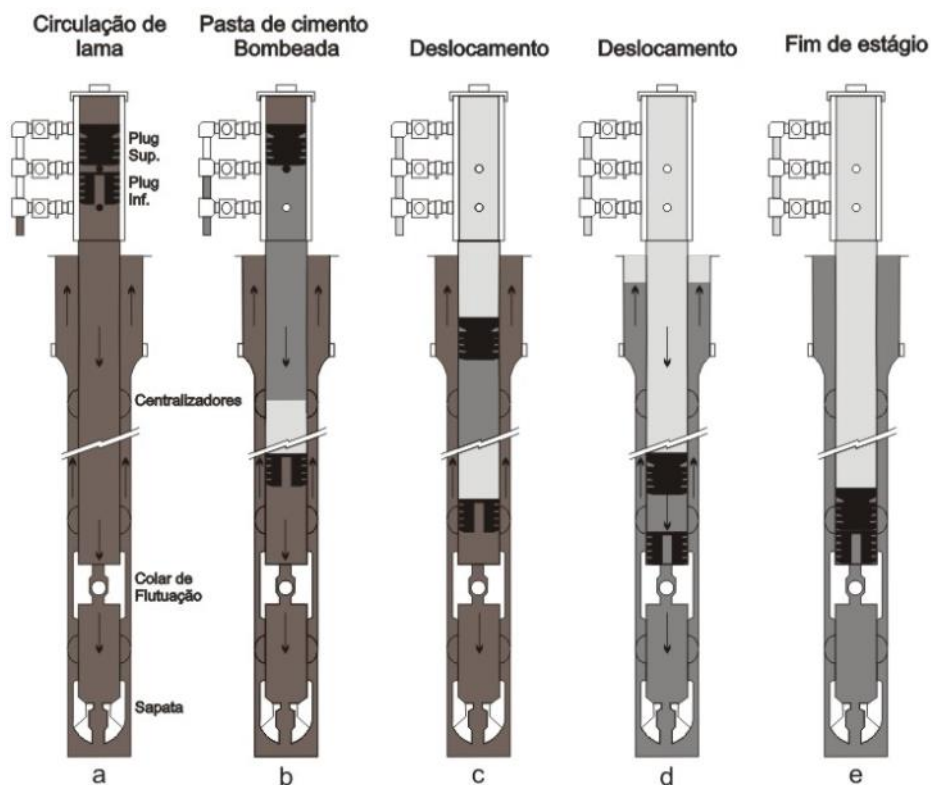


Figura 4.6 - Operação de cimentação primária de um estágio no poço: (a) circulação da lama; (b) bombeamento de fluido separador e pasta de cimento; (c) e (d) deslocamento; (e) fim de estágio. • - pino bloqueado; o - pino liberado (Lyons, 1996).

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

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

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

## 5. DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

### 5.1. Considerações Gerais

Os materiais utilizados na estrutura de poços geralmente são projetados com uma expectativa de vida útil em condições geológicas para o período de produção em bacias sedimentares que dura aproximadamente 25 anos (Rochelle *et al.*, 2004). No entanto, a execução da tecnologia de recuperação avançada de petróleo e gás estende o período de produção, exigindo assim maior durabilidade dos materiais.

No caso de reservatórios depletados com armazenamento de CO<sub>2</sub>, o desempenho dos materiais pode se agravar significativamente devido ao longo tempo de fechamento do poço, o qual exigiria procedimentos específicos de recuperação estrutural destes poços (Cailly *et al.*, 2005). A principal preocupação em termos de degradação dos materiais da estrutura de completação de poços como o tubo de revestimento e principalmente a pasta de cimento, é a possibilidade de fuga do CO<sub>2</sub> armazenado para a superfície em longo prazo. Por exemplo, as fraturas na rocha e o anel de cimento são reconhecidos como a fonte principal de falha de confinamento de CO<sub>2</sub> nos reservatórios de armazenamento geológico.

O cimento é normalmente utilizado para selar poço encamisado, de modo a isolar o reservatório a partir das camadas geológicas sobrepostas. Tecnologias para a execução do anel de cimento em profundidade (geralmente variando de 1 a 2 km no caso do armazenamento de CO<sub>2</sub>) beneficiam de décadas de experiência na indústria de petróleo, mas ainda é uma tarefa difícil, devido à grande variabilidade dos ambientes naturais e as poucas possibilidades de verificação.

Defeitos estruturais, tais como microfissuras e fraturas podem ocorrer durante a injeção da pasta de cimento ou pode ser induzida pelas camadas tectônicas, tensões térmicas e pressão que podem ocorrer durante a injeção de CO<sub>2</sub>. Se o fluxo do fluido do reservatório ocorre através do anel de cimento fraturando, desencadeando a

diferença de pressão entre o reservatório de armazenagem e as camadas permeáveis sobrepostas (Abdoulghafour et al., 2016).

Segundo Lécolier *et al.* (2007), destacam-se três zonas da cimentação com maior probabilidade de degradação: a região próxima da rocha selo ou da rocha reservatório durante a produção, durante a injeção de CO<sub>2</sub> e nas cimentações primária e secundária após o período de produção e nas operações de re-injeção.

A Figura 5.1 apresenta as possíveis formas de fuga do dióxido de carbono: por meio da pasta de cimento de tamponamento, da pasta de cimento do espaço anular e através do tubo de revestimento de um poço. Os detalhes (a) e (b) mostram a fuga de CO<sub>2</sub> na interface do tubo de revestimento e da pasta de cimento do espaço anular e de tamponamento, respectivamente; no detalhe (c) a fuga do CO<sub>2</sub> ocorre através dos poros da pasta de cimento degradada; no detalhe (d) ocorre através da corrosão do tubo de revestimento; no detalhe (e) ocorre através das fissuras na pasta de cimento de preenchimento anular e no detalhe (f) ocorre na interface entre a pasta de cimento de preenchimento anular e da formação rochosa.

A degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico da pasta de cimento e respectivamente das suas interfaces envolve uma série de processos físico-químicos de reação de carbonatação acelerada, que será abordada mais adiante.

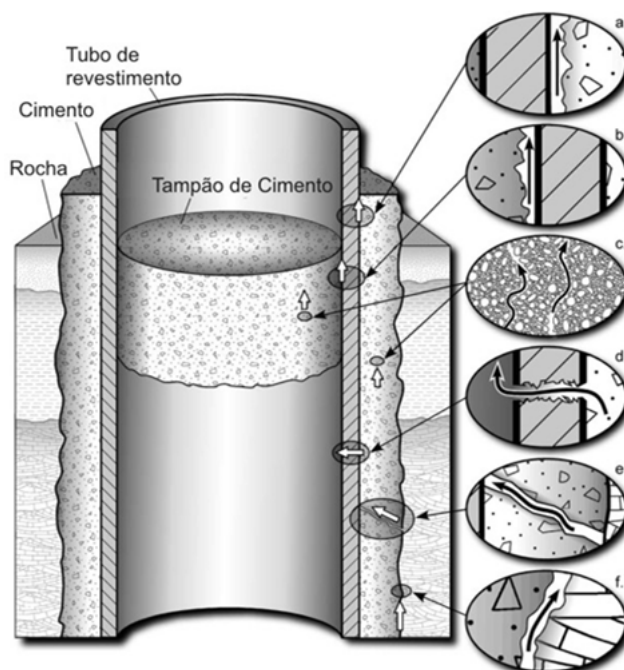


Figura 5.1 - Representação das possíveis formas de escapamentos de CO<sub>2</sub> em poços (Gasda e Celia, 2005).

## 5.2. Aspectos Físico-Químicos da Degradação da Pasta de Cimento

### Classe G

Devido aos produtos da hidratação ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H, C-A-S-H) e aos álcalis do cimento ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ), a solução dos poros da pasta de cimento proporciona um pH alcalino. Porém, o  $\text{CO}_2$  é um gás ácido, que sob condições supercríticas tem uma baixa viscosidade e alta densidade, apresentando baixa tensão superficial. Desta forma, há um grande potencial para penetrar e se dissolver na solução dos pequenos poros e aumentar a reatividade da pasta de cimento, induzindo as reações de carbonatação de forma acelerada (Bertos *et al.*, 2004; Rochelle *et al.*, 2004; Hartmann *et al.*, 1999; García-González *et al.*, 2008).

Alguns estudos realizados em laboratório, como os de Barlet-Gouédard *et al.* (2007); Duguid *et al.* (2004); Kutchko *et al.* (2007), Dalla Vecchia, 2009; Moraes, 2012, entre outros têm mostrado que o processo de degradação da pasta de cimento pode ocorrer em alguns dias de ensaio na presença de ácido carbônico (ver Figura 5.1),



indicando que a pasta de cimento oferece uma baixa resistência ao ataque ácido e que pode sofrer perdas das propriedades especialmente na região mais próxima da superfície e da interface.



Figura 5-1 - Seção longitudinal (a) e transversal (b) dos corpos-de-prova de pasta de cimento após ensaios de degradação durante 14 dias em água saturada com CO<sub>2</sub> a 70°C e 15 MPa (Dalla Vecchia, 2009).

Inicialmente, a exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico pode aumentar a resistência à compressão da pasta de cimento e reduzir a sua permeabilidade (Scherer *et al.*, 2005). Porém, com o tempo de exposição, a pasta de cimento apresenta perdas das propriedades, como observado por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) que após 6 semanas de exposição da pasta de cimento classe G ao CO<sub>2</sub> supercrítico (a 90°C e 28MPa) houve uma perda de 30% na resistência à compressão e 12% de aumento na porosidade.

Quando o CO<sub>2</sub> se dilui em água ou salmoura (de aquíferos, águas subterrâneas ou águas pluviais infiltradas) ocorrem alterações químicas formando o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sendo uma solução extremamente agressiva para a pasta de cimento alcalina (Scherer *et al.*, 2005; Bertos *et al.*, 2004).

A reação de degradação da pasta de cimento por ácido carbônico se caracteriza por frentes de reações químicas de carbonatação acelerada (Figuras 5.2 e 5.3) (Kutchko *et al.*, 2007; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007), nas quais se apresentam com estrutura de multi-zonas (Duguid *et al.*, 2004; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007). Observa-se

que existem características próprias em cada uma das regiões do sistema devido às reações químicas que buscam a condição mais favorável de equilíbrio através da dissolução e precipitação de fases (Rochelle *et al.*, 2004). As regiões resultantes do processo de degradação se formam devido às diferentes taxas de reação em cada uma delas, na qual apresentam uma variação de densidade, expansão volumétrica, dureza e porosidade definindo as características de cada região presente (Kutchko *et al.*, 2007). A portlandita e o silicato de cálcio hidratado do cimento são progressivamente consumidos para produzir o carbonato de cálcio, sílica e água (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

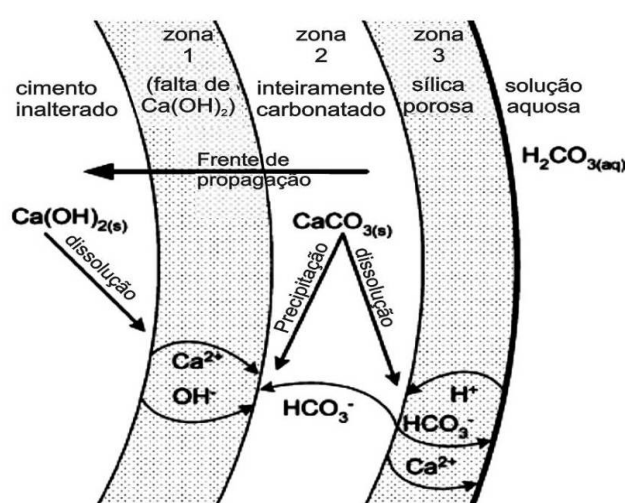


Figura 5.2 - Precipitação de carbonato de cálcio devido a reação em ácido carbônico consumindo a Portlandita e o Silicato de Cálcio Hidratado (Kutchuko *et al.*, 2007).

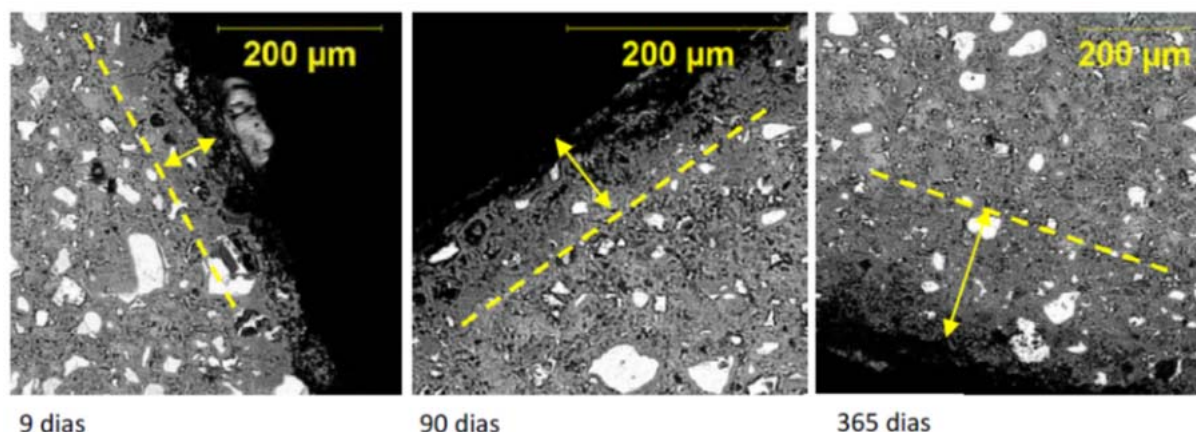
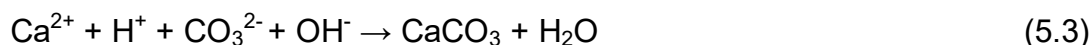
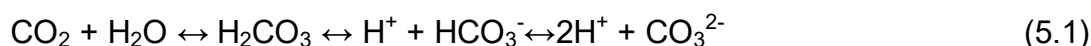


Figura 5.3 - Profundidade da camada carbonatada na pasta de cimento classe H após 9, 90 e 365 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico (Kutchko *et al.*, 2007).

A reação na solução dos poros da pasta de cimento inicia-se pela dissociação do ácido carbônico na forma de íons de carbonato, bicarbonatos e hidrogênio iônico

devido a um pequeno decréscimo do pH para aproximadamente abaixo de 11 (Reação 5.1), na qual difunde-se em direção a matriz do material. Devido à dissolução do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Reação 5.2), os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  lixívia para a solução dos poros, reagindo com o bicarbonato e íons carbonatos, precipitando o carbonato de cálcio (Reações 5.3 e 5.4), predominantemente em forma de calcita (Bertos *et al.*, 2004; García-González *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007; Hartmann *et al.*, 1999; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).



O pH alcalino da pasta de cimento em contato com o  $\text{CO}_2$  ácido promove um gradiente de pH em pequenas distâncias na frente de carbonatação, podendo influenciar na solubilidade das fases (Kutchko *et al.*, 2007; Rochelle *et al.*, 2004). Porém, logo que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é totalmente consumido, o  $\text{CaCO}_3$  inicia a sua dissolução na forma de bicarbonato de cálcio (Reação 5.5) que é duas ordens de magnitude mais solúvel que a portlandita, proporcionando o aumento da pressão capilar do  $\text{CO}_2$  nos poros, levando a um significativo decréscimo do pH (Scherer *et al.*, 2005). Como o sistema não tem mais a habilidade de manter o pH elevado, o C-S-H e os componentes anidros (fases  $\text{C}_3\text{S}$  ou  $\text{C}_2\text{S}$ ) remanescentes na pasta de cimento se dissociam na forma de sílica amorfa (Reação 5.6) (Kutchko *et al.*, 2007). Na presença de elevadas temperaturas e pressões, a sílica amorfa pode se recristalizar na forma de  $\text{SiO}_2$  (Peiyu *et al.*, 2007).

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



A descalcificação do silicato de cálcio hidratado e dos componentes anidros da pasta de cimento no processo de carbonatação acelerada provoca a dissociação da sílica amorfa (Figura 5.4a) e a formação de carbonato de cálcio em meio da densa precipitação de sílica (Figura 5.4b) (Kutchko *et al.*, 2007).

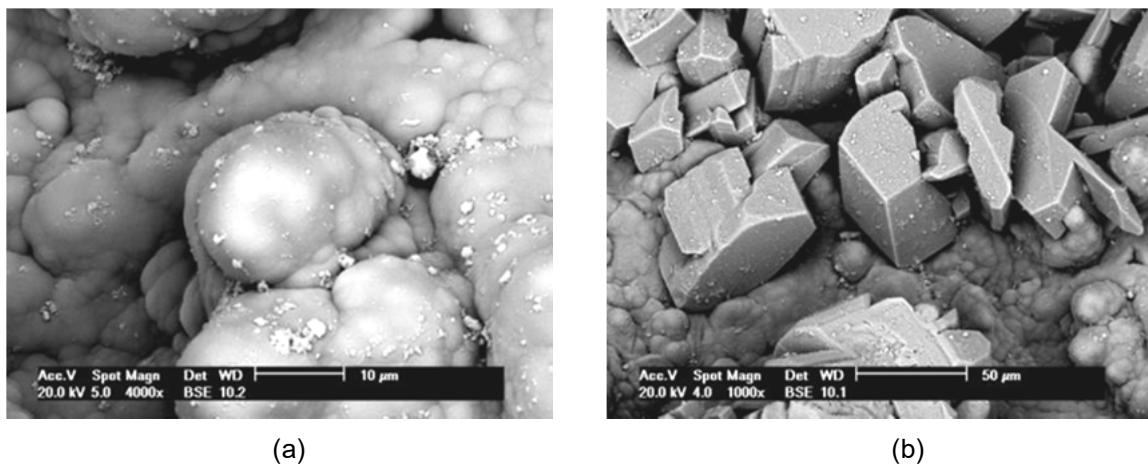


Figura 5.4 - Precipitação de sílica amorfa na superfície da pasta de cimento, após 21 dias de reação em  $\text{CO}_2$  supercrítico. (a) microestrutura da sílica amorfa (b) formação de carbonato de cálcio em meio da sílica amorfa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007).

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

O processo de carbonatação pode promover alterações volumétricas na pasta de cimento durante a reação do  $\text{CO}_2$  com a tobermorita amorfa (fase do C-S-H com  $V_{\text{molar}}=287 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), que resulta na formação da calcita ( $V_{\text{molar}}=36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) e sílica

amorfa ( $V_{\text{molar}}=29,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), gerando um aumento do volume sólido em aproximadamente 30%, podendo melhorar as condições de selamento da pasta de cimento em poços. No entanto, a tobermorita e a jannita (fases do C-S-H) ao longo do tempo podem apresentar um volume molar de aproximadamente  $500 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , o que representaria um decréscimo de volume sólido de 25% com aplicação da Reação 5.7. Esta reação poderia ser prejudicial à integridade da pasta de cimento em poços, provocando possivelmente aumento generalizado da porosidade ou mesmo a geração de fissuras (Rochelle *et al.*, 2004).



A Figura 5.5 mostra diferentes morfologias do C-S-H na temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e pressão de 0,1 MPa: (a; b) após 5 meses; (c) após 6 meses de exposição ao  $\text{CO}_2$ .

Alguns pesquisadores consideram o fenômeno de lixiviação devido ao ataque ácido na pasta de cimento uma das conseqüências mais prejudiciais da degradação por  $\text{CO}_2$  em presença de solução para com a integridade física da pasta de cimento, a qual gera aumento da porosidade, permeabilidade e diminuição da resistência mecânica (Scherer *et al.*, 2005; Lécolier *et al.*, 2007; Peiyu *et al.*, 2007). Além disso, a elevação da temperatura aumenta a cinética de hidratação do cimento, gerando perda de integridade mecânica na pasta de cimento classe G devido à variação de fases do C-S-H que tende a ser mais cristalina, se tornando uma fonte de porosidade (Lécolier *et al.*, 2007; Le Saoût *et al.*, 2006; Le Saoût *et al.*, 2005; Le Saoût *et al.*, 2004).

Portanto, os aspectos de dissolução do  $\text{CO}_2$  em água são de grande importância para o entendimento dos mecanismos de reação em meio geológico com armazenamento de  $\text{CO}_2$ .

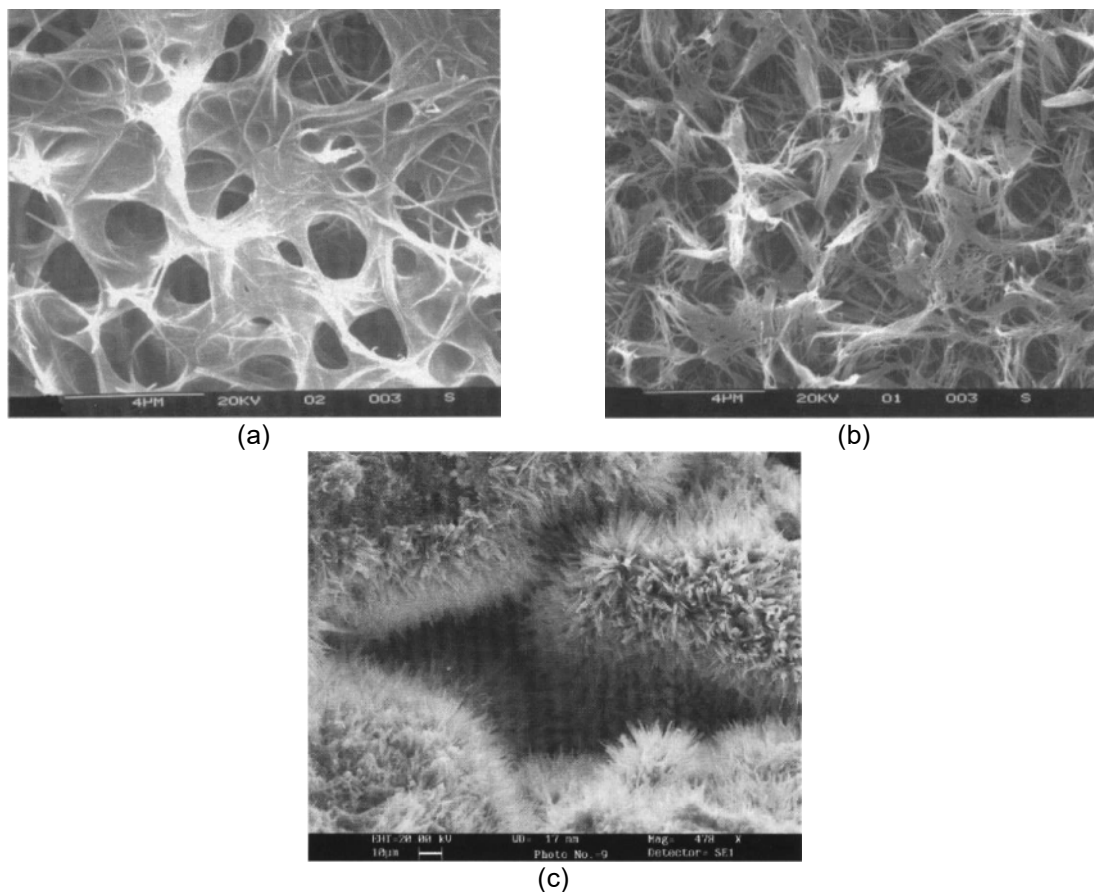


Figura 5.5- Imagens das morfologias do C-S-H na temperatura de 70°C e pressão de 0,1 MPa: (a; b) após 5 meses; (c) após 6 meses de exposição ao CO<sub>2</sub> (Rochelle *et al.*, 2004).

Vários experimentos foram realizados para estudar a influência da temperatura, pH, pressão do CO<sub>2</sub>, a composição do cimento, os aditivos sobre a degradação do cimento e o processo de degradação em função do tempo. Considera-se que a temperatura tem mais influência sobre a degradação do que o pH (Bai *et. Al.*, 2016). Um pH de 2,4 e 50°C representam as condições de degradação mais grave, que é análogo ao sequestro a uma profundidade de 1 km de formação de arenito de acordo com Duguid e Scherer (2005).

A degradação pode ser considerada como ponto crítico no caso de já haver defeitos, tais como, micro-canais e pequenas fissuras circulares, por isso é importante que a pasta de cimento seja mecanicamente durável para suportar elevadas tensões sentidas ao longo da vida do poço. Sandrine Selosse *et. al.* (2017) realizaram experimentos em laboratório reproduzindo as condições de CCS, aplicando uma

tensão de tração com níveis de carga de 25%, 50% e 75% da resistência à tração inicial. Os resultados experimentais mostraram que uma maior tensão de tração externa (50% e 75%) facilitou a geração e propagação de micro-fissuras na zona de maior tensão das amostras. Assim, a solução salina saturada com CO<sub>2</sub> encontrou caminhos diretos para penetrar mais ao centro da amostra, acelerando significativamente a taxa de carbonatação como resultado da transferência iônica. Na amostra imersa em solução salina saturada com CO<sub>2</sub> a degradação foi mais acelerada comparada com a amostra imersa em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Mais de 50 aditivos podem ser adicionados para conferir características mais adequadas para as condições extremas do fundo do poço. Por exemplo, a adição de pozolanas pode reduzir a permeabilidade e reduzir as taxas de degradação cerca de 50% e 70%, respectivamente, de acordo com estudo realizado (Abid et al, 2015). O uso de água salina em cimento Portland reduz a taxa de corrosão de até 10%. Laminas de cimento com tamanho médio e máximo de partícula de 4-6 e 15 µm podem penetrar relativamente em pequenas fraturas. O cimento das classes API A, G ou H com a adição de látex pode resistir à degradação ácida e melhorar a elasticidade e resistência da união do cimento endurecido com a pasta de cimento fresca no caso de recuperação de poços antigos (Bai et. al., 2016).

Conforme Yang et al. (2016), nos últimos anos muitos materiais e estratégias foram utilizadas para minimizar a carbonatação do cimento. Por exemplo, material pozolânicos foram inseridos para diminuir a carbonatação devido à diminuição da permeabilidade, diminuição de cálcio em relação de silício dos produtos de hidratação (Bai et al, 2015; Ilesanmi et al, 2013.). A sílica também foi misturada no cimento Portland para aumentar a resistência ao ataque CO<sub>2</sub>. No entanto, sílica é de difícil mistura no cimento (Brandl et al, 2010; Santra et al. de 2009; Barlet-Gouedard et al, 2012) diminuindo a proporção de água, o que pode aumentar as fissuras.

Cimentos não-Portland também foram propostos para resistir a degradação de CO<sub>2</sub>, porém eles não foram amplamente aplicados devido principalmente ao seu custo (Benge et al., 2009).

Alguns aditivos de polímeros foram utilizados para resistir ao ataque do  $\text{CO}_2$ , tais como resinas epoxi (Barlet-Gouedard et al, 2012) e látex (Bai et al, 2015; Lesti et al, 2013). Os materiais poliméricos apenas diminuíram a permeabilidade inicial da pasta de cimento, logo não podem diminuir a proporção de cálcio e silício (C/S) e de CH dos produtos de hidratação.

Diminuir a permeabilidade é uma das medidas importantes para a melhoria da resistência a carbonatação da pasta de cimento. Quando a permeabilidade inicial do cimento é baixa, torna difícil a migração da solução salina para matriz cimentícia de modo que a taxa de carbonatação torna-se muito lenta.

Yang et al. (2016) avaliaram as propriedades da pasta de cimento e a resistência à carbonatação misturando ao cimento um aditivo denominado ACA (composto por  $\text{SiO}_2$  não cristalino, látex e piche superfino) nos seguintes teores 0% (amostra controle), 5% e 8 % para avaliar a resistência à carbonatação. As experiências foram conduzidas a uma temperatura de  $85^\circ\text{C}$  e 20 MPa (a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  é de 7,5 MPa) e usando uma solução de 0,4 M de NaCl durante 7 dias, visando simular as condições da formação geológica. A análise qualitativa de CH (portlandita) por DRX (Difração de Raios X), Figura 5.6, mostra que a intensidade dos picos CH diminuiu com a adição de ACA. O CH foi consumido por  $\text{SiO}_2$ , gerando resistência à degradação, pela formação de  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$  e  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ . Portanto, a reação do ácido-base tende a enfraquecer devido ao consumo do CH.

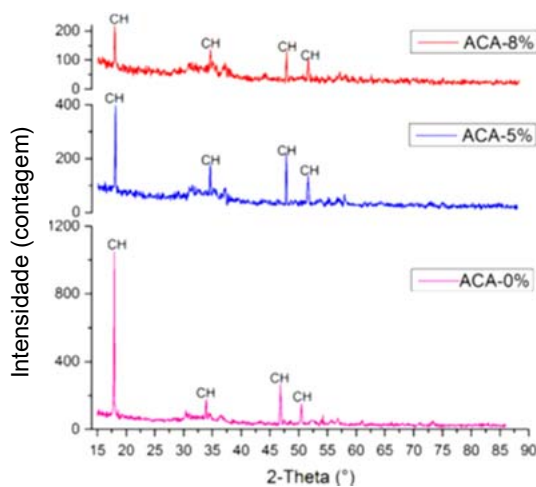


Figura 5.6 - análise de DRX qualitativa do CH (portlandita) antes de carbonatação (Yang et. al. 2016).



Os resultados experimentais indicaram também que a adição de ACA no cimento pode aumentar a resistência à compressão e além de diminuir significativamente a permeabilidade original. Também pode diminuir os produtos de hidratação CH e C/S. Além disso, a adição de ACA atenua o efeito de lixiviação e dissolução. Tanto os macro-poros como as micro-fraturas da matriz de cimento são preenchidos por  $\text{SiO}_2$ , látex e piche superfino (Figura 5.7). Além disso, o látex pode também diminuir a permeabilidade via "formação de película". Assim, a adição de ACA pode diminuir a permeabilidade original da pasta de cimento e até mesmo torná-lo impermeável, conforme ilustra Figura 5.8 (Yang et al., 2016).

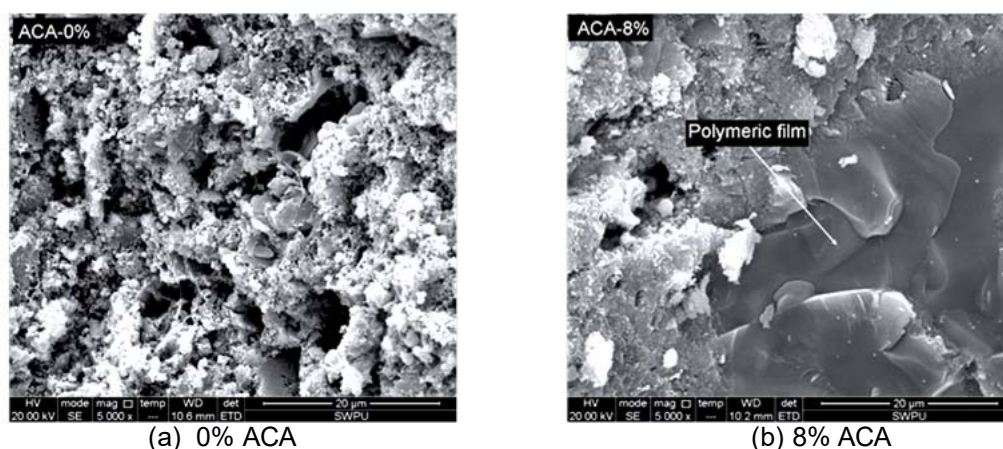


Figura 5.7- Microestrutura da pasta de cimento carbonatado após exposição em solução salina por 30 dias (Yang et. al. 2016).

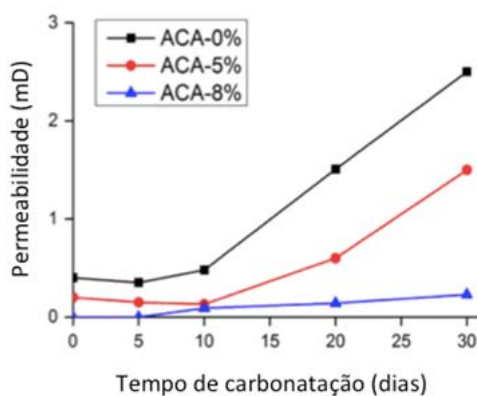


Figura 5.8 – Permeabilidade em função do tempo de carbonatação (Yang et. al. 2016).

### 5.2.1. Formas do Carbonato de Cálcio que podem Precipitar na Pasta de Cimento

O carbonato cálcio mais comum que se forma no processo de carbonatação da pasta de cimento é a calcita, que tem estrutura hexagonal-R e escalenoédrica-hexagonal e pode se apresentar de variadas formas (Figura 5.9 e Figura 5.10a e 5.10c), sendo predominante incolor. O outro carbonato de cálcio que pode ser formado é a aragonita, que tem estrutura ortorrômbica e bipiramidal (Figura 5.9 e Figura 5.10b e 5.10d) e sendo também incolor.

A aragonita é menos estável do que a calcita e menos comum. Os cristais de aragonita formam-se geralmente na pasta de cimento submersa em soluções contendo  $\text{CaCO}_3$  dissolvido, formando-se sobre os cristais de calcita, sendo estes os cristais mais superficiais formados na pasta de cimento (Figura 5.6d). Após a precipitação de calcita e aragonita os fragmentos dos minerais desagregam-se sob a forma de pó (Klein e Hurlbut, 1993; Bertos *et al.*, 2004).

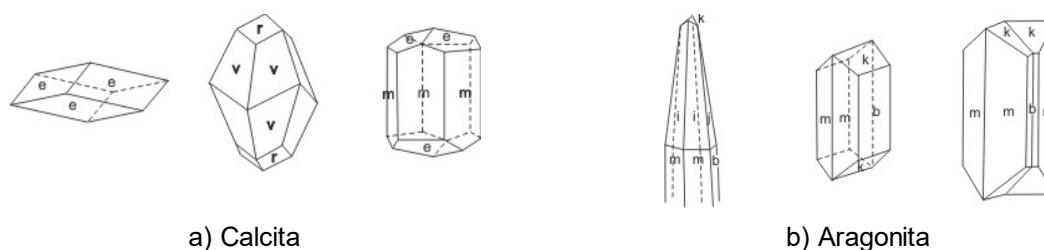
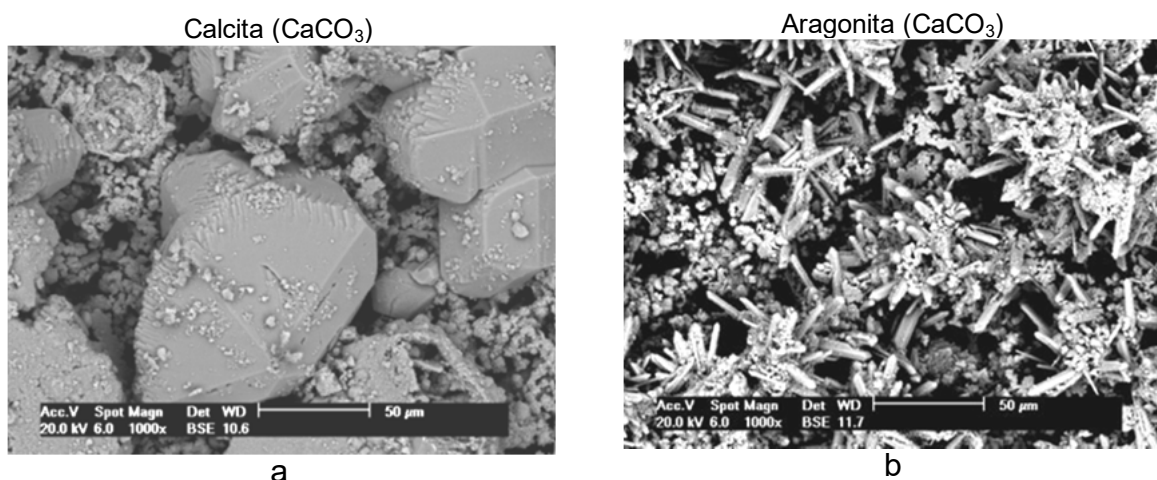


Figura 5.9 - Morfologia dos cristais: (a) calcita e (b) aragonita (Klein e Hurlbut, 1993).



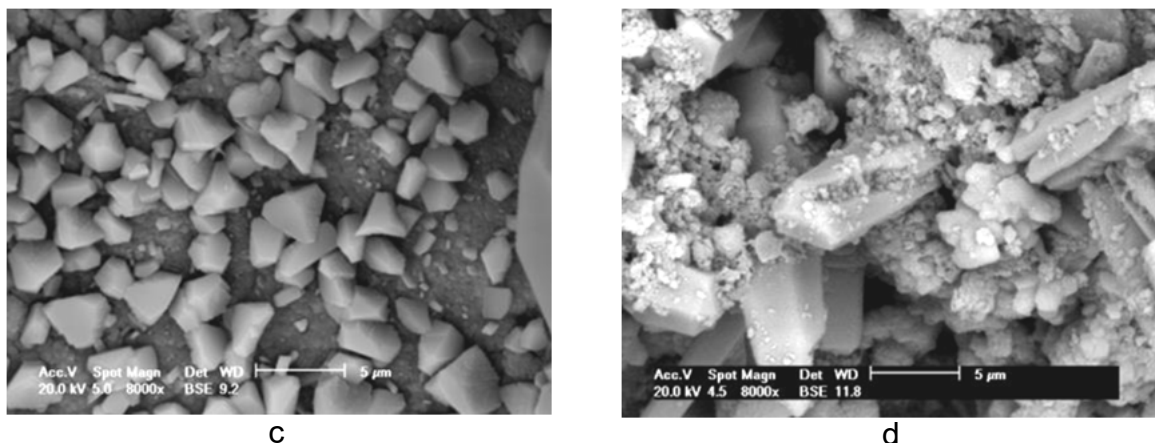


Figura 5.10 - Formação de cristais de carbonato de cálcio: (a, c) calcita e (b, d) aragonita na pasta de cimento Portland Classe G, após 7 dias de carbonatação por CO<sub>2</sub> supercrítico em 150°C e 10 MPa (PROINPO/CEPAC - PUCRS, 2007).

### 5.3. Degradação nas Interfaces da Pasta de Cimento-Rocha em Presença de CO<sub>2</sub>

Um dos fatores que influencia a integridade do poço é a resistência de aderência interfacial de um poço, que é regida principalmente por forças físicas que envolvem resistência ao cisalhamento e resistência hidráulica (Nelson, 1990), na qual pode sofrer perda da aderência devido às tensões mecânicas sofridas durante o ciclo de vida do poço em campos de petróleo, facilitando a migração do CO<sub>2</sub> (Cailly *et al.*, 2005; Mainguy *et al.*, 2007). Porém, na ausência de defeitos na pasta de cimento (como fissuras) e nas suas ligações de interfaces, o transporte de fluídos para o interior da matriz da pasta de cimento ocorre principalmente por processos difusivos (Lécolier *et al.*, 2007).

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

O sequestro de carbono em campos de petróleo abandonados pode ser parte da solução para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>. Se o armazenamento for adotado em grande escala, será importante entender como o CO<sub>2</sub> pode escapar. Há múltiplas vias de fugas

potenciais: através da pasta de cimento, tampão do poço, ao longo da interface entre a pasta de cimento e a formação rochosa e ao longo da interface entre a pasta de cimento e o tubo de revestimento.

À medida que o CO<sub>2</sub> se dissolve com a água salgada há formação do ácido carbônico, e o primeiro caminho potencial que há a probabilidade de fuga é a interface entre a formação geológica e a pasta de cimento. Se houver uma via existente para o vazamento, como um anel ou uma fratura, é possível que o vazamento percole através, e fará com que ele cresça, permitindo assim que o vazamento se acelere (Duguid et. al. 2011).

Carey *et al.* (2007) analisaram testemunhos de pasta de cimento (Figura 5.11) extraídos a 6 metros acima da rocha selo de um poço de petróleo que foi exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico por 30 anos, na unidade de Sacroc no Texas, EUA. Na análise da pasta de cimento identificaram a migração do CO<sub>2</sub> devido à presença de duas zonas distintas de carbonatação correspondentes às interfaces. Na interface cimento-tubo identificaram uma camada escura (1 a 3 mm) com a presença de carbonato de cálcio (calcita e aragonita), halita (NaCl) e poucos componentes amorfos. Na interface cimento-rocha foi identificada, uma camada laranja (1 a 10 mm) contendo também carbonato de cálcio (nas formas de calcita, aragonita e vaterita), NaCl e substancial quantidade de componentes amorfos residuais (com a presença de alumínio e sílica) com elevada porosidade.



Figura 5.11 - Testemunho de pasta de cimento extraído de um poço da unidade de Sacroc no Texas, EUA, o qual foi exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico por 30 anos (Carey *et al.*, 2007).

Nos dois trabalhos realizados por Duguid (2009) e Duguid, Radonjic e Scherer (2011) para simular condições próximas ao armazenamento geológico de carbono foram utilizadas amostras cilíndricas confeccionadas utilizando dois tipos de rochas (calcário e arenito) e cimento resistente à sulfato do tipo H. As amostras de 55mm de diâmetro, 10cm altura e orifício de 25mm foram produzidas por enchimento do orifício dos cilindros de rocha com pasta de cimento, conforme ilustrado na Figura 5.12. O orifício na rocha foi perfurado fora do centro para a difusão do CO<sub>2</sub> ocorrer em diferentes distâncias através da rocha para atingir o cimento. Por conseguinte, a profundidade de ataque é maior quando o cimento está mais próximo da superfície da rocha e diminui gradualmente em torno do perímetro.

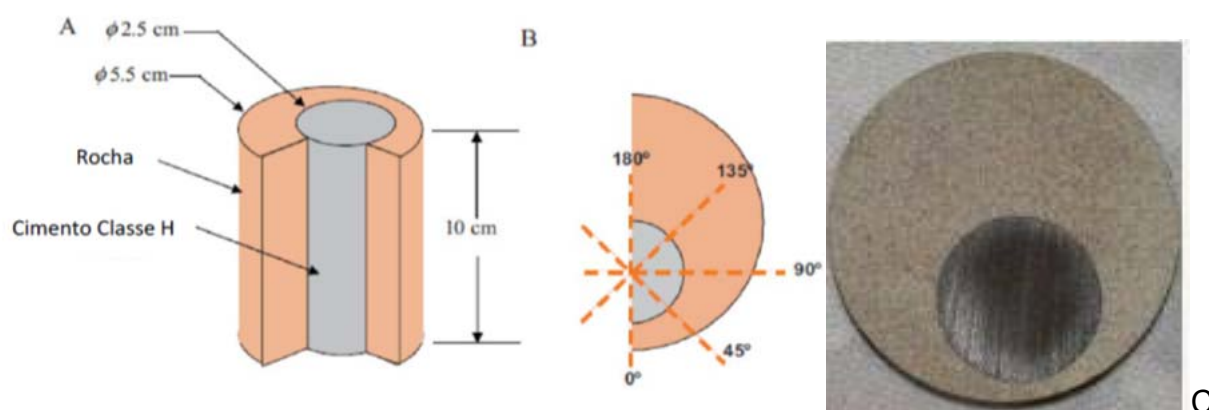


Figura 5.12- Desenho esquemático do corpo de prova de rocha/pasta de cimento desenvolvido por Duguid et. al. (2011) para estudos da integridade (A); locais de medição da camada carbonatada do cimento na interface com rocha reservatório (B), discos de 8 mm de espessura após o corte da amostra (C). Adaptado de Duguid (2009) e Duguid, Radonjic e Scherer (2011)

A pasta de cimento foi elaborada com uma relação água/cimento de 0,38, relação esta que foi a mesma usada em experiências de carbonatação de cimento, Nelson (1990). A pasta de cimento foi misturada de acordo com a API 10B (1997), colocada em vácuo durante 2 min para remover bolhas de ar, para depois ser feita a cimentação. As amostras foram curadas às suas respectivas temperaturas de 20°C e 50°C por 7 meses em uma solução de NaCl 0,5 M sob uma atmosfera de nitrogênio antes de ser exposta ao CO<sub>2</sub>. Após a cura, as amostras foram cortadas na forma de

discos de 8mm de espessura e colocadas em reatores individuais e removidas periodicamente do reator em intervalos de 1, 2, 3, 6 e 12 meses.

Os conjuntos de amostras de rocha arenito e calcáreo foram utilizados nos ensaios em solução (*brine*) com diferentes pH (pH 3, pH 4, pH 5, pH 6 e pH 7) a temperatura de 20°C e 50°C. As simulações iniciais foram executadas a 10 MPa, sendo as amostras de arenito em solução salina com pH entre 3 e 5 e a de calcário pH entre 5 e 7. Ácido clorídrico, ácido nítrico ou hidróxido de sódio foram usados para ajustar o pH da solução, pois os experimentos foram executados a pressão atmosférica e não sobre pressão. O quadro 5.1 apresenta a composição da solução salina e demais condições do ensaio.

Quadro 5-1 – Composição da solução (*brine*) utilizada nos ensaios de degradação para os sistemas cimento-calcário e cimento-arenito. As massas dos compostos foram adicionadas a 10 L de água (Duguid et. al. 2011).

Sistema	pH	Temperatura	Compostos						
			Acido (%)	HCl (g)	HNO <sub>3</sub> (g)	NaOH (g)	NaCl (g)	CaCO <sub>3</sub> (g)	SiO <sub>2</sub> (g)
Calcário	7,01	Ambiente	35	-	-	11,970	29,149	59	-
Calcário	6,00	Ambiente	35	15,588	-		29,149	8.672	-
Calcário	5,01	Ambiente	68	-	353,761		29,149	239.337	-
Calcário	6,99	50 °C	35	-	-	6,679	28,872	26	-
Calcário	6,01	50 °C	35	2,960	-		28,872	2.366	-
Calcário	5,00	50 °C	68	-	246,353		28,872	183.957	-
Arenito	5,00	Ambiente	35	-	-	104	29,149	-	009
Arenito	3,99	Ambiente	35	-	-	005	29,149	-	009
Arenito	3,01	Ambiente	35	125	-	-	29,149	-	009
Arenito	5,01	50 °C	35	-	-	71	28,872	-	20
Arenito	4,00	50 °C	35	-	-	002	28,872	-	20
Arenito	3,00	50 °C	35	123	-	-	28,872	-	20

As faces dos corpos de prova foram seladas com material de vedação (PTFE) e fixados usando discos de aço inoxidável AISI 316 e parafusos, conforme ilustrado na Figura 5.13. A vedação das faces permitiu apenas a exposição radial à solução salina, simulando a mesma condição que um poço abandonado pode enfrentar.

Antes da exposição à solução, o cimento e a rocha foram caracterizados. A permeabilidade da rocha calcário estava entre 3,7 e 7,6 mD. O coeficiente de difusão

para a água em cada tipo de rocha foi determinado usando ressonância magnética nuclear obtendo em torno de  $6,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Já a permeabilidade da pasta de cimento, medida em outra etapa como parte do projeto, estava entre  $1 \times 10^{-22}$  e  $1 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ , ou 0.1-1 (Mandecki, 2004).

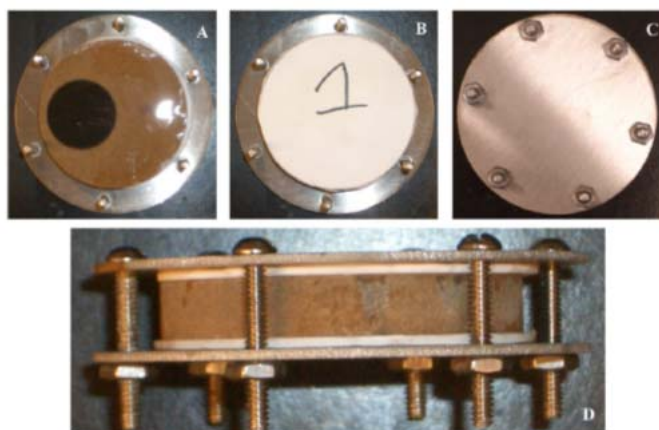


Figura 5.13 - Amostra composta de rocha - pasta de cimento, seladas entre placas de aço inoxidável com junta de Teflon: (A) a amostra sobre uma junta de Teflon e chapa de aço; (B) segunda junta de teflon colocada sobre a face da amostra; (C) ambas as placas juntas e aparafusadas; (D) vista lateral de uma amostra apresentando a porção exposta ao meio (Duguid et. al., 2011).

O perfil de degradação por  $\text{CO}_2$  das amostras, envolvendo interface com rocha e cimento ao longo do tempo é mostrado na Figura 5.14.

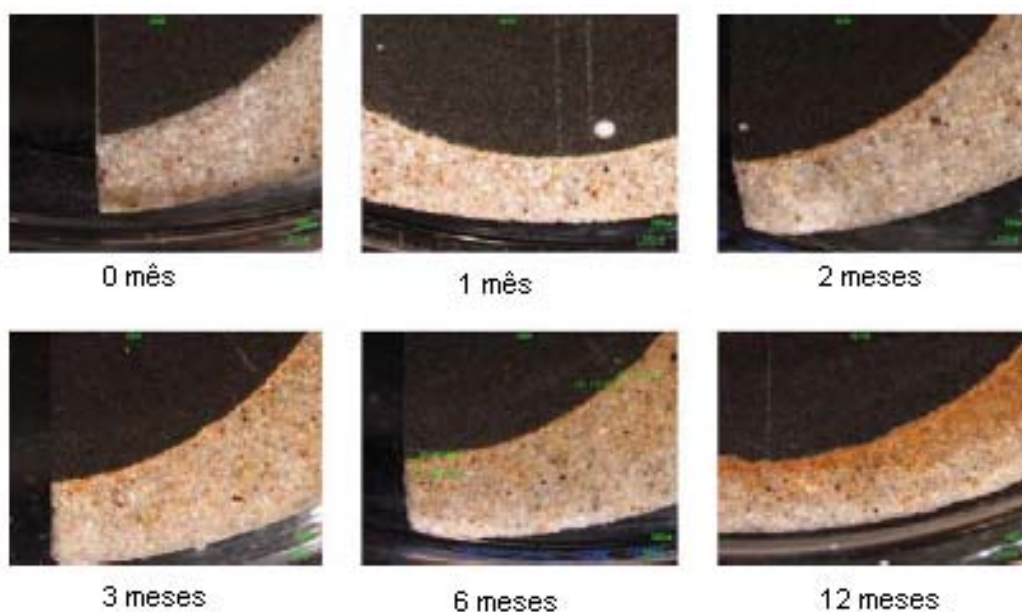


Figura 5.14 - Perfil de degradação por  $\text{CO}_2$  das amostras de rocha e cimento ao longo do tempo para  $\text{pH} = 3$  e temperatura =  $20^\circ\text{C}$  (Duguid, 2009).

A Figura 5.15 mostra a profundidade de degradação do cimento por CO<sub>2</sub> em função da raiz quadrada do tempo para pH=3, pH=4, pH= 5 a 20 °C e para pH= 3 a 50°C, respectivamente, para pressão atmosférica. A profundidade de degradação do cimento variou de 0,27 mm (pH=4 e temperatura de 20°C) a 0,58 mm (pH=3 e temperatura de 50°C). Kutchuko *et. al.* (2007) encontrou resultados similares, determinando uma profundidade de 0,67 mm de degradação do cimento (sem a presença de rocha) quando exposto a uma solução de NaCl 0,17 M saturada com CO<sub>2</sub> (pH de ~ 2,9) a 50°C e 30,3 MPa. Observa-se na Figura 5.15 que após 2 meses de exposição do cimento ao CO<sub>2</sub> ocorre uma mudança significativa na taxa de degradação. Para o autor, a troca na inclinação do gráfico pode estar associada com a precipitação de carbonato de cálcio nos poros do cimento e o fim do consumo da portlandita e do C-S-H em prol da dissolução do carbonato de cálcio precipitado anteriormente, que é o estágio final do processo de degradação (processo de bicarbonatação).

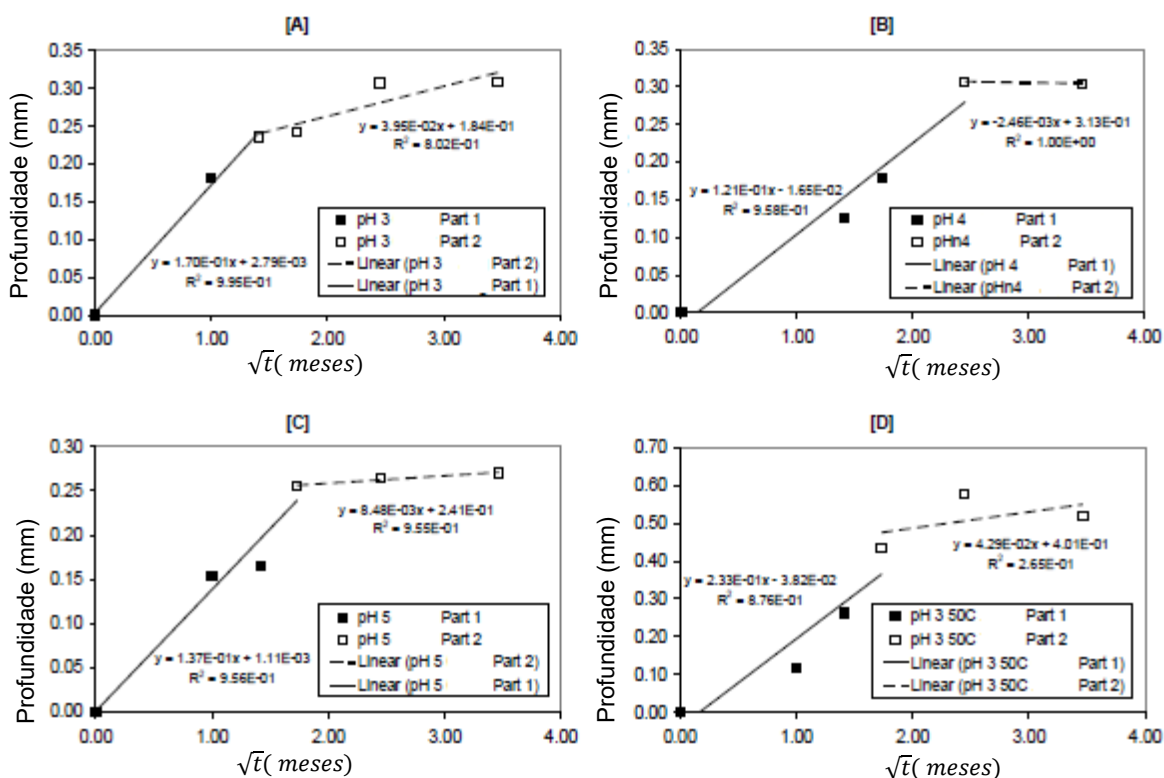


Figura 5.15- Profundidade de degradação do cimento por CO<sub>2</sub> na presença de rocha reservatório, em função da raiz quadrada do tempo para pH=3, pH=4, pH= 5 a 20 °C e para pH= 3 a 50°C, respectivamente, a pressão atmosférica (Duguid, 2009).



A partir da inclinação da segunda reta, Duguid (2009) estimou o tempo que levaria para a degradação da pasta de cimento atingir todo o anel de cimento de um poço de 25 mm de espessura. O tempo estimado foi muito longo, variando de 29.300 anos para pH= 3 e temperatura de 50°C a 724.300 anos para pH= 5 e temperatura de 20°C.

Sob as condições testadas, os resultados mostraram que a interface pasta de cimento-rocha pode estar sujeita a ataques dependendo da composição da rocha que constitui a formação. O cimento para poços do tipo H, embutido em arenito e exposto a solução salina, carbonata via processo controlado por difusão. A pasta de cimento apresentou sinais de carbonatação já após um mês de exposição ao meio (*brine*), e um aumento de uma ordem de grandeza na permeabilidade da amostra nos primeiros 3 meses de exposição. Em geral, as amostras de arenito–pasta de cimento expostas ao pH mais baixo mostrou o maior e mais rápido dano, e as amostras expostas ao pH mais alto apresentou o dano menor e mais lento. Contudo, é importante salientar que todas as experiências produziram danos entre 0,270 e 0,322 mm de degradação visível e um aumento de uma ordem de grandeza na permeabilidade média a temperatura ambiente, e 0,577 mm de degradação visível a 50°C. No entanto, a degradação parece diminuir entre 3 e 6 meses, possivelmente devido à formação de  $\text{CaCO}_3$  (Duguid, 2009 e Duguid, Radonjic e Scherer, 2011).

Entretanto, a pasta de cimento que estava embutida na rocha calcária, não apresentou sinais visíveis de ataque na presença da solução salina e no aumento da permeabilidade ao longo de um ano (Duguid, Radonjic e Scherer, 2011).

Mito, Xue e Satoh (2015) prepararam uma amostra simulando um mini poço de armazenamento geológico de carbono sujeito às condições características do meio que é exposto na prática. O corpo de prova, com forma cilíndrica, contém no centro uma barra de aço (aço API J55) fixada na pasta de cimento Portland tipo A, localizada num orifício feito da rocha (Figura 5.16). Os experimentos foram conduzidos em condições semelhantes às do reservatório: solução salina de 0,5M NaCl, temperatura de 50°C e a

uma pressão de 10 MPa. Os corpos de prova foram expostos a dois meios CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

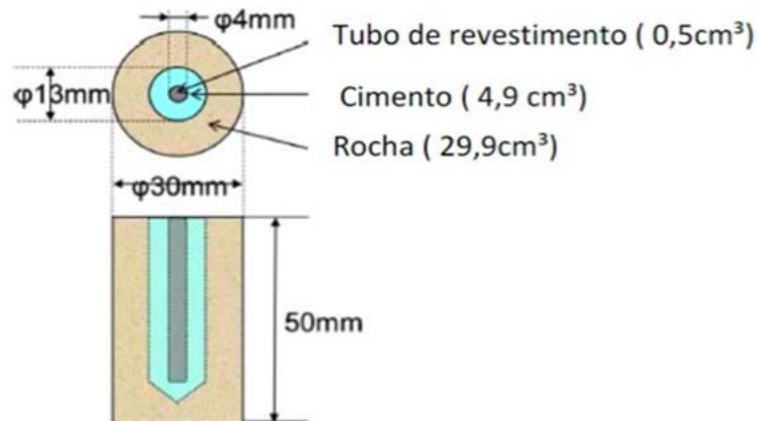


Figura 5.16 Amostra arenito-cimento-tubo de revestimento simulando um mini poço (Mito, Xue e Satoh, 2015).

Três amostras foram colocadas no reator, simulando as condições características de um poço (Figura 5.17). O reator foi preenchido até o meio com solução salina (NaCl 0,5 M), posteriormente foi feito vácuo para a retirada do ar e adicionado CO<sub>2</sub> até a pressão atingir 10MPa. Simultaneamente, o reator sob pressão foi aquecido a 50°C fazendo com que o CO<sub>2</sub> mudasse seu estado para supercrítico.

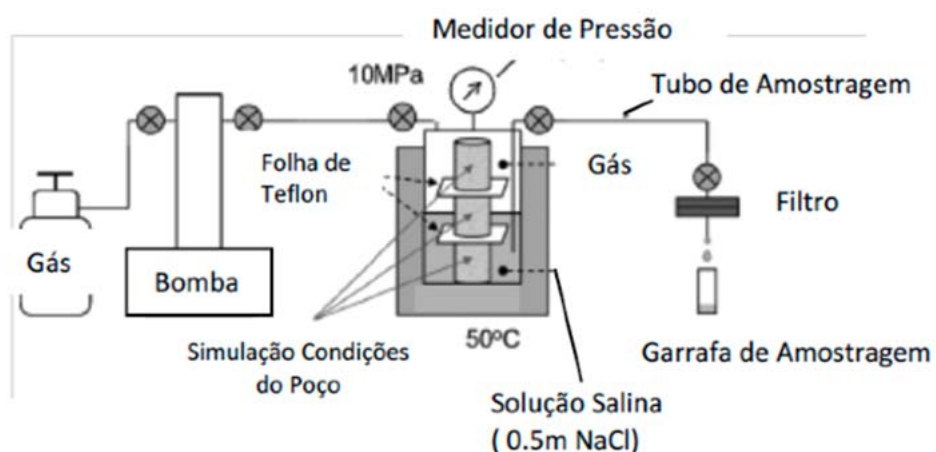


Figura 5.17- Configuração experimental do sistema utilizado para testar a integridade do mini poço em presença de CO<sub>2</sub> (Mito, Xue e Satoh, 2015).

A amostra colocada no nível superior do reator foi exposta ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, enquanto a amostra do nível inferior do reator foi submersa completamente em solução salina saturada com CO<sub>2</sub>. A amostra posicionada no centro do reator foi metade exposta ao CO<sub>2</sub> úmido e a outra metade imersa em solução salina saturada com CO<sub>2</sub>. Os volumes iniciais das amostras, solução salina e CO<sub>2</sub> no reator foram aproximadamente 106, 330 e 204 mL, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos em lotes ao longo de 3, 14, 28 e 56 dias. Durante o experimento, aproximadamente 4mL da solução salina foi extraído para análise química seguido de adição de CO<sub>2</sub> para manter a pressão no reator. O pH da água foi medido imediatamente após a retirada das amostras a solução analisada por cromatografia iônica e por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES).

Após cada ensaio, os corpos de prova foram analisados por tomografia computadorizada por raios X. Em seguida, as amostras foram cortadas horizontalmente (Figura 5.18) e as profundidades da carbonatação da pasta de cimento foram medidas na superfície. A análise de mapeamento elemental foi realizada com microanalisador de sonda de elétrons (EPMA- *electron probe microanalyzer*) a uma tensão de aceleração de 15 kV. As estruturas dos poros e a composição química das amostras foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura e um espectrômetro de dispersão de energia (EDS). A determinação mineralógica detalhada foi realizada com um micro-difratômetro de raios X.

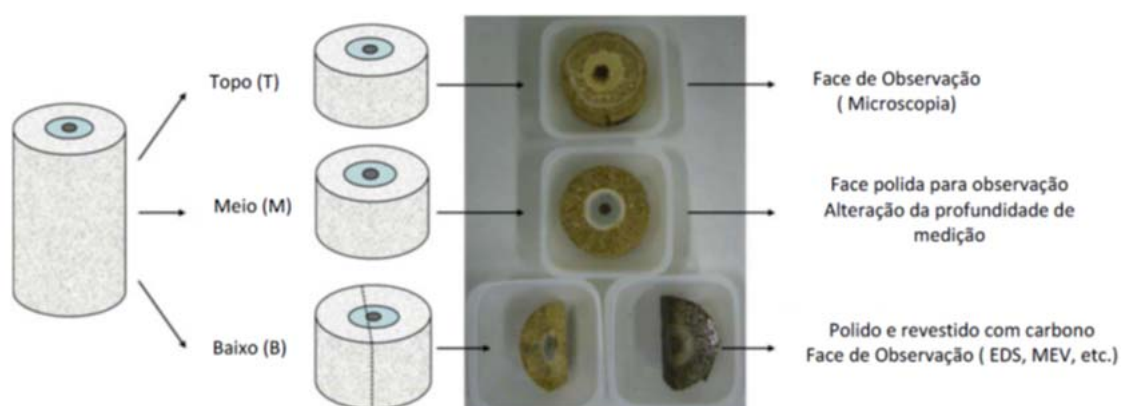


Figura 5.18- Esquema da preparação da amostra para análises (Mito, Xue e Satoh, 2015).

Conforme mencionado anteriormente, para monitorar as reações químicas foram recolhidas amostras da solução do reator. As alterações na composição da água com o tempo são mostradas na Figura 5.19. Em presença de  $N_2$ , o pH aumentou para mais de 10 dentro de 2 dias e depois estabilizou-se a aproximadamente 11,5. A concentração de Ca também aumentou para 78 ppm em 2 dias e depois diminuiu para 20 ppm em 28 dias. Já em 14 dias, o Ca aumentou para 11ppm dentro de um dia e depois diminuiu para 1 ppm. A pasta de cimento é um material altamente alcalino, enquanto que o pH da solução salina inicial é de 5,4. Portanto, para ajustar o pH, a portlandita (produto da hidratação do cimento) dissolveu e liberou  $OH^-$  e  $Ca^{2+}$  até que o pH fosse estabilizado. A concentração de Si aumentou após o pH ter atingido 11. Em pH alcalino o Si é estável como  $H_3SiO_4^-$  e é mais solúvel na fase aquosa que  $SiO_2$  amorfo. Ao contrário,  $SO_4^{2-}$  e  $Fe^{2+}$  não aumentaram e ficaram sempre abaixo de aproximadamente 1 ppm. Já em presença de  $CO_2$ , os aumentos de pH foram menos significativos e estabilizaram a aproximadamente 6,5 após 3-14 dias. O aumento de Ca foi significativo e coincidente com o aumento do pH. Sob condições de  $CO_2$ , o Ca não diminuiu com o tempo.

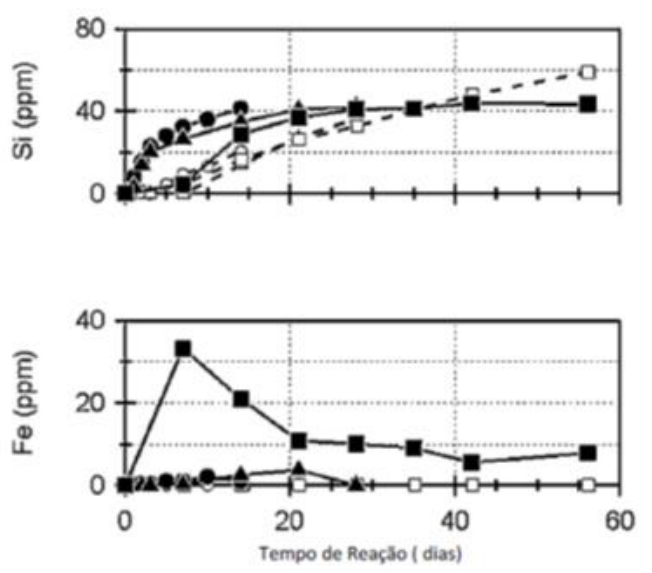


Figura 5.19- Alterações na composição da água das amostras obtida a partir dos ensaios. (Símbolos abertos:  $N_2$ , Símbolo sólido:  $CO_2$ ; ●: 14 dias, ■ : 28 dias, ▲ :56 dias) (Mito, Xue e Satoh, 2015).

A concentração de Ca aumentou até a saturação do  $\text{CaCO}_3$  ser atingida. O tempo de liberação de Si em presença de  $\text{CO}_2$  antecedeu aquela em condições de  $\text{N}_2$ . A concentração de Si foi quase equilibrada com quartzo no final da experiência. A concentração de Fe no reactor em 56 dias aumentou ao longo de 7 dias e depois diminuiu para 10 ppm. Nos reatores de 14 e 28 dias, as concentrações de Fe foram inferiores a 4 ppm. A concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  não aumentou e ficou sempre abaixo de aproximadamente 1 ppm. As variações na concentração entre os reatores foram provavelmente devido a irregularidade da cimentação em algumas amostras.

A Figura 5.20 apresenta um esquema mostrando o processo de alteração química da pasta de cimento em presença de  $\text{CO}_2$  e a formação da zona de carbonatação (Mito, Xue e Satoh, 2015).

Os efeitos do  $\text{CO}_2$  e o pH baixo na solução salina ácida, resultou na dissolução do  $\text{Ca(OH)}_2$  e aumento significativo da concentração de Calcio e liberação limitada de Ferro na solução salina. As concentrações de Si aumentaram tanto com e sem adição de  $\text{CO}_2$  devido à dissolução de CSH, mas a libertação de Si foi uma ordem de magnitude inferior à libertação de Ca, causada pela dissolução de portlandita (Figura 5.20).

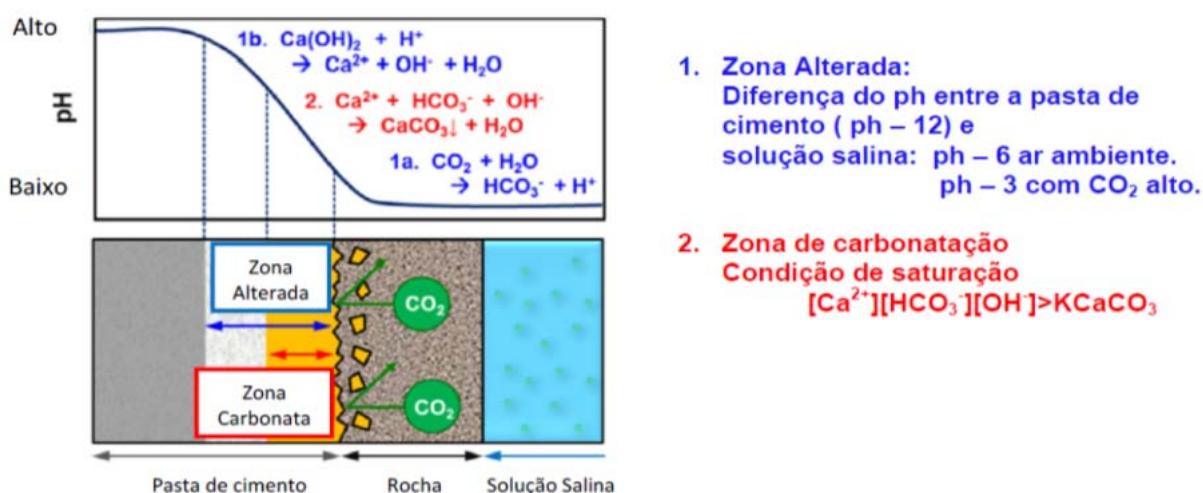


Figura 5.20- Esquema mostrando da zona de alteração química da pasta de cimento e zona de carbonatação (Mito, Xue e Satoh, 2015).

Os resultados mostram que a pasta de cimento foi carbonatada à profundidade de alguns milímetros e a parte interior não foi alterada após a reação por 56 dias (Figura 5.21). Aparentemente, na interface do arenito com a pasta de cimento houve interação direta com o  $\text{CO}_2$ , precipitando carbonato de cálcio e criando uma área de tamponamento. As profundidades de alteração química para a pasta de cimento exposto a  $\text{CO}_2$  supercrítico e solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  ao longo de 30 anos foram estimadas em 4,6mm e 2,1mm, respectivamente. Os resultados experimentais foram consistentes com os resultados anteriores de amostras de campo de recuperação de óleo com  $\text{CO}_2$  (1-10 mm de espessura de zona carbonatada laranja) que foram coletadas dos poços expostos a  $\text{CO}_2$  por mais de 30 anos (Carey et al., 2007).

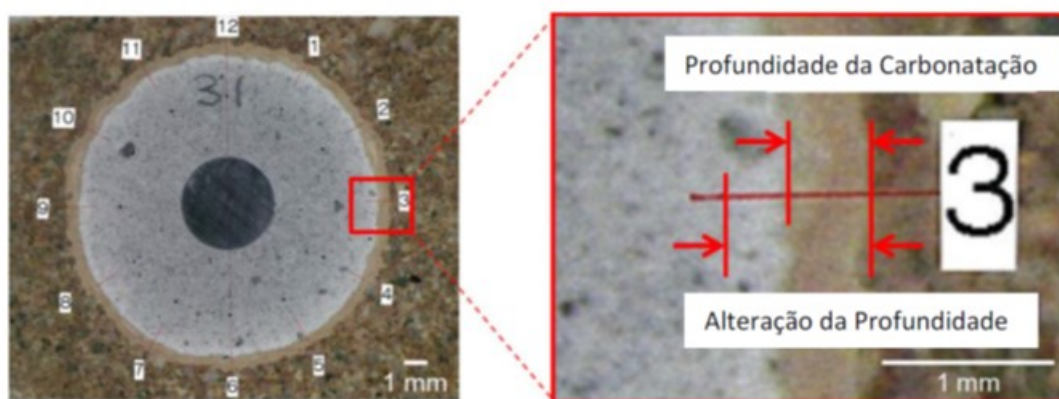


Figura 5.21- Profundidade carbonatada (Mito, Xue e Satoh, 2015).

Em estudo abordado por Santra e Sweatman (2011) sobre a degradação da pasta de cimento na presença do  $\text{CO}_2$  supercrítico em poços de petróleo, onde é realizada a recuperação avançada do óleo (EOR), foram confeccionados corpos de prova com arenito e pasta de cimento, com dimensões de 6,35 cm de comprimento e 2,54 cm de diâmetro. Dois tipos de cimento foram utilizados, cimento classe G e um cimento resistente ao  $\text{CO}_2$  denominado de sistema A, ambos preparados conforme norma API RP 10B. Para a preparação dos corpos de prova foi retirado o miolo da rocha e cimentado o orifício. A cura dos corpos de prova foi realizada em uma autoclave com água a uma pressão de 13,8 MPa a uma temperatura de 60°C durante 28 dias.

Os testes foram realizados em um reator (Figura 5.22) para simular as condições específicas de poços em que a bainha do cimento pode ser exposta em água saturada com CO<sub>2</sub> supercrítico e CO<sub>2</sub> supercrítico com 40% de umidade. Os ensaios foram realizados em duas etapas, 15 dias para um conjunto de amostras e 90 dias para o segundo conjunto, para os dois meios, a uma pressão de 13,8 MPa e temperatura de 60°C. Embora os autores citem o tempo de 90 dias, os mesmos só apresentaram resultados de 15 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Após 15 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> foram retiradas amostras, seccionadas e a extensão da zona degradada quimicamente foi visualmente observada após tratamento com fenolftaleína (exceto para o sistema de CO<sub>2</sub> supercrítico com 40% de umidade, que não foi tratada com fenolftaleína) (Figura 5.23). Como a fenolftaleína é um indicador de base, a mesma colore de rosa a região rica em portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) na pasta de cimento e então a profundidade de penetração de CO<sub>2</sub>, que envolve o consumo da portlandita, pode ser mais claramente observada pela extensão da região de coloração cinza.



Figura 5.22 - Células de teste estático usados para a realização dos ensaios de degradação do cimento em presença de rocha com CO<sub>2</sub> supercrítico (Santra e Sweatman, 2011).

A profundidade de penetração de  $\text{CO}_2$  foi um pouco maior no caso de amostras submetidas ao  $\text{CO}_2$  supercrítico com 40% de umidade após 15 dias que em água saturada com  $\text{CO}_2$ . Observaram também que o arenito atuou como uma barreira à difusão de  $\text{CO}_2$  e é mais proeminente no caso de um sistema A que com o uso de cimento classe G. Esses autores salientaram que a precipitação de carbonato de cálcio por si só não constitui um problema para a pasta de cimento, a menos que haja uma excessiva precipitação que poderá levar a bainha de cimento a fissurar. Contudo, é a dissolução do carbonato de cálcio na presença de ácido carbônico ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) que leva à formação de bicarbonato de cálcio, que é solúvel em água, que degrada a pasta de cimento. Segundo esses autores, a presença do arenito poderá reduzir as chances do cimento sofrer o processo de bicarbonatação, prolongando assim a vida do anel cimentício.

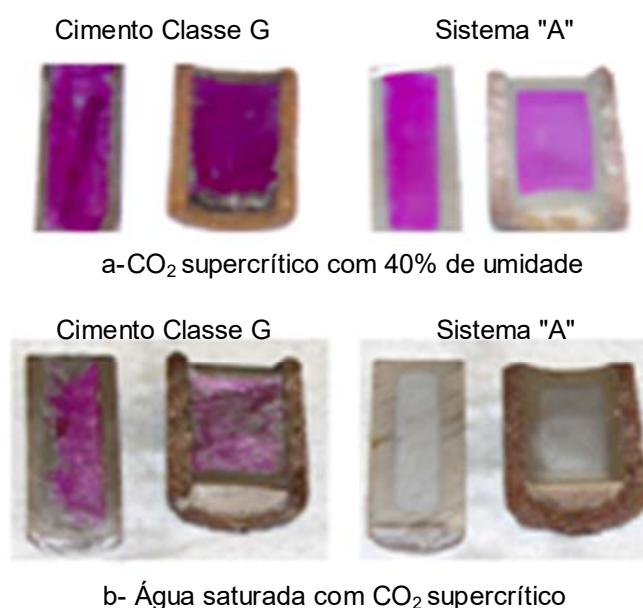


Figura 5.23 - Amostras, seccionadas e tratadas com fenolftaleína (exceto para o sistema de  $\text{CO}_2$  supercrítico com 40% de umidade, o qual não foi tratado com fenolftaleína, após exposição ao  $\text{CO}_2$  por 15 dias (Santra e Sweatman, 2011).

A Figura 5.24a mostra os termogramas (obtidos por análises de TGA) das pastas de cimento hidratadas (cimento classe G e sistema A) antes de ser exposto ao  $\text{CO}_2$ , ilustrando a quantidade de Portlandita formada durante a hidratação. Pode-se observar que a quantidade de Portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formada durante a hidratação do



sistema A é muito menor que no caso do uso de cimento classe G. O termograma da Figura 5.24 mostra que a menor quantidade de portlandita (quase a metade) formada no sistema A se reflete também na formação de menos  $\text{CaCO}_3$  quando o cimento entra em contato com  $\text{CO}_2$  por 15 dias. Isso se dá porque há uma menor quantidade de produtos que podem reagir com o  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{CaCO}_3$ , o qual reage com a água para formar bicarbonato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , que é solúvel em água, validando assim a hipótese de que para aumentar a resistência da pasta de cimento ao  $\text{CO}_2$  é importante reduzir a quantidade de produtos que podem reagir com o mesmo para formar o  $\text{CaCO}_3$ .

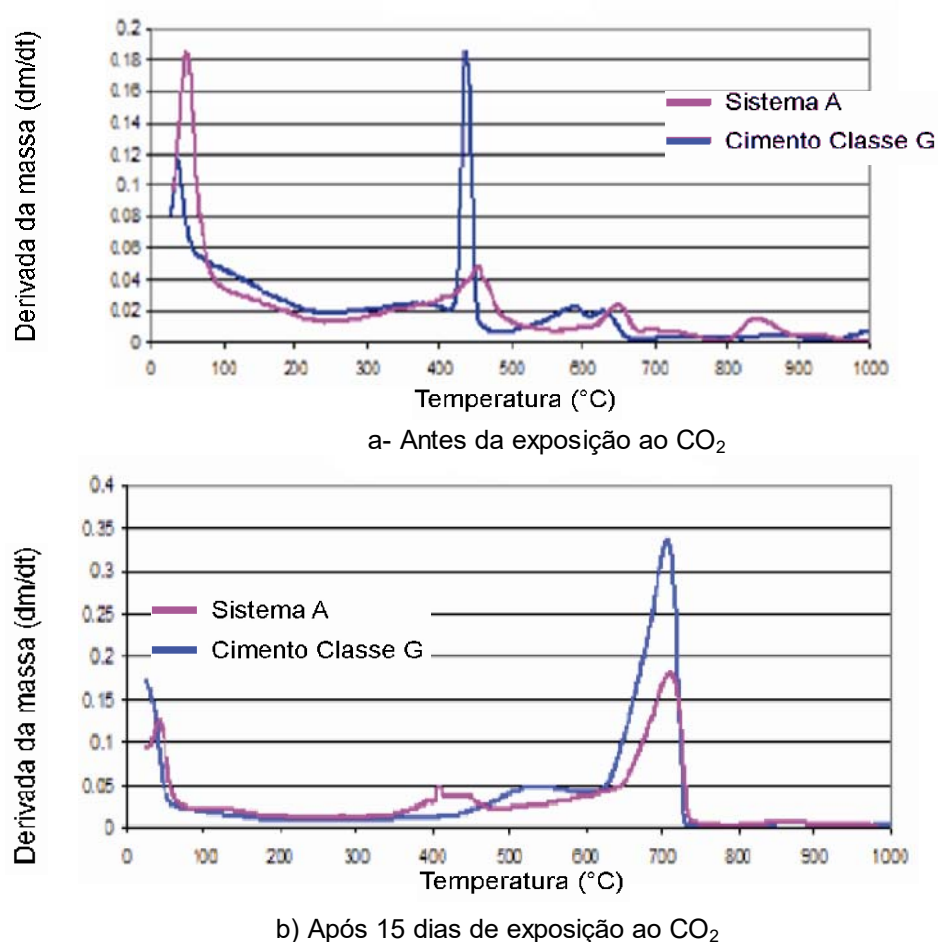


Figura 5.24 - Termogramas obtidos por TGA evidenciando diferenças de comportamento entre cimentos classe G e Sistema A, antes (a) e após (b) reação com  $\text{CO}_2$ . Adaptado de Santra e Sweatman (2011).

Wigand et al. (2009) estudaram a degradação do cimento em presença de uma rocha capeadora (xisto rico em ilita da Formação Wolfcamp, oeste do Texas, EUA), na forma de pó, a 26,2 MPa e 54 °C, os quais foram expostos ao fluxo  $\text{CO}_2$  e

solução salina através da rocha por 99 dias. Para a melhor observação dos produtos de degradação formados, induziram uma fratura na amostra de cimento. O principal produto formado foi carbonato de cálcio. A camada alterada quimicamente observada no cimento, adjacente à fratura, foi de aproximadamente 5 mm. Foi observada uma menor reatividade do cimento nos experimentos realizados com a presença de rocha.

Carroll *et. al.* (2011) estudaram a degradação do cimento classe G na presença de arenito (rocha reservatório) e xisto (rocha capeadora) em solução salina contendo CO<sub>2</sub>, a 95°C e 10 MPa. Fragmentos de arenito e xisto (~10 g) foram utilizados nos experimentos, os quais foram retirados de um reservatório de armazenamento de carbono no campo de Krechba, Salah, Argélia. Estes autores observaram, como principais produtos de interação do cimento/arenito com o CO<sub>2</sub>, carbonatos na forma de aragonita e calcita e sílica amorfa, enquanto que no caso do cimento/xisto os principais produtos resultantes da interação com o CO<sub>2</sub> foram carbonatos e esmectita. O fato de se formar esmectita pode estar relacionado com a presença em maior quantidade no xisto de cloritos e illita. Esses resultados são particularmente importantes para modelagem geoquímica.

Outra análise de permeabilidade em rocha em solução salina saturada com CO<sub>2</sub> foi realizada por Luquot *et. al.* (2016), mas sem a presença de cimento. As amostras de rocha foram extraídas de Heletz em Israel e os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de 60°C e a pressão de 15 MPa, consistindo em um fluxo constante de injeção de solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, conforme Figura 5.25. A rocha é composta de quartzo, dolomita, anquerita, feldspato K, minerais de argila e pequenas quantidades de gesso e pirita. As amostras de rocha foram obtidas moendo a rocha e posteriormente realizando a compactação em tubos de aço inoxidável de tamanho interno de 7 mm de diâmetro e 14 mm de comprimento.

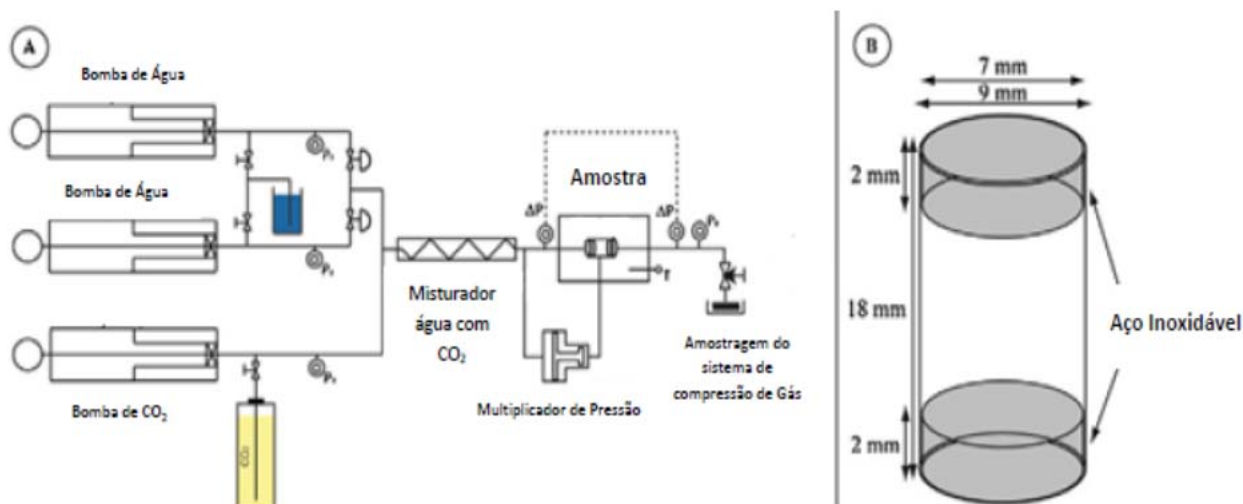


Figura 5.25 - (A) Esquema do ICARE-I, sistema desenvolvido para os estudos de percolação do CO<sub>2</sub> através da rocha. (B) Esquema da célula de amostra projetada para materiais triturados (Luquot et. al., 2016).

O sistema de injeção da solução salina saturada com CO<sub>2</sub> compreende de 3 bombas controladas por um software, bombeando o fluido através da amostra de rocha com uma taxa de fluxo constante de 0,5 e 0,30 ml/min<sup>-1</sup>. As amostras foram embutidas em um tubo de Teflon para garantir a integridade, vedação e a pressão.

O primeiro conjunto de experimentos, nominados de H5-hk, H5 e H30, foi realizado usando uma solução sintética imitando a composição do reservatório de Heletz-Israel (solução salina tipo H). Em seguida, os experimentos foram repetidos com a mesma solução, porém com gesso (solução salina tipo G) para avaliar as consequências da precipitação de gesso na rocha reservatório de Heletz (experimentos nominados de G5 e G30). As soluções do tipo H foram preparadas por adição da quantidade apropriada de reagentes CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e pressão atmosférica para imitar o a água de formação de Heletz (Tabela 5.1). As soluções com gesso (tipo G) foram feitas de forma semelhante, mas adicionando sais de gesso e deixando a solução em equilíbrio por três semanas.

Tabela 5-1 - Composição química da solução salina (Linda Luquot et. al., 2016).

Concentração (mg/L)	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sr	Cl	Al
Solução salina com Gesso (G)	2753.94	0.067	1.77	1.21	422.65	518.61	0.06	17587.85	0.018	1027.31	1.32	9.93	28298.97	–
Solução salina (H)	1540.10	0.002	–	0.04	401.30	495.16	0.04	17289.23	0.025	264.40	1.51	9.04	28703.54	0.01

Após realizar os experimentos, observou-se que as amostras H5-hk, H5 e H30 apresentaram aumento nas concentrações de Ca e Mg em solução salina do tipo H (Figura 5.26). Esse aumento pode ter ocorrido devido a dissolução dos minerais dolomita e anquerita presentes na rocha reservatório. Para as três amostras, as concentrações de Ca e Mg atingiram valores constantes rapidamente durante as primeiras duas horas das experiências para todas as taxas de fluxo.

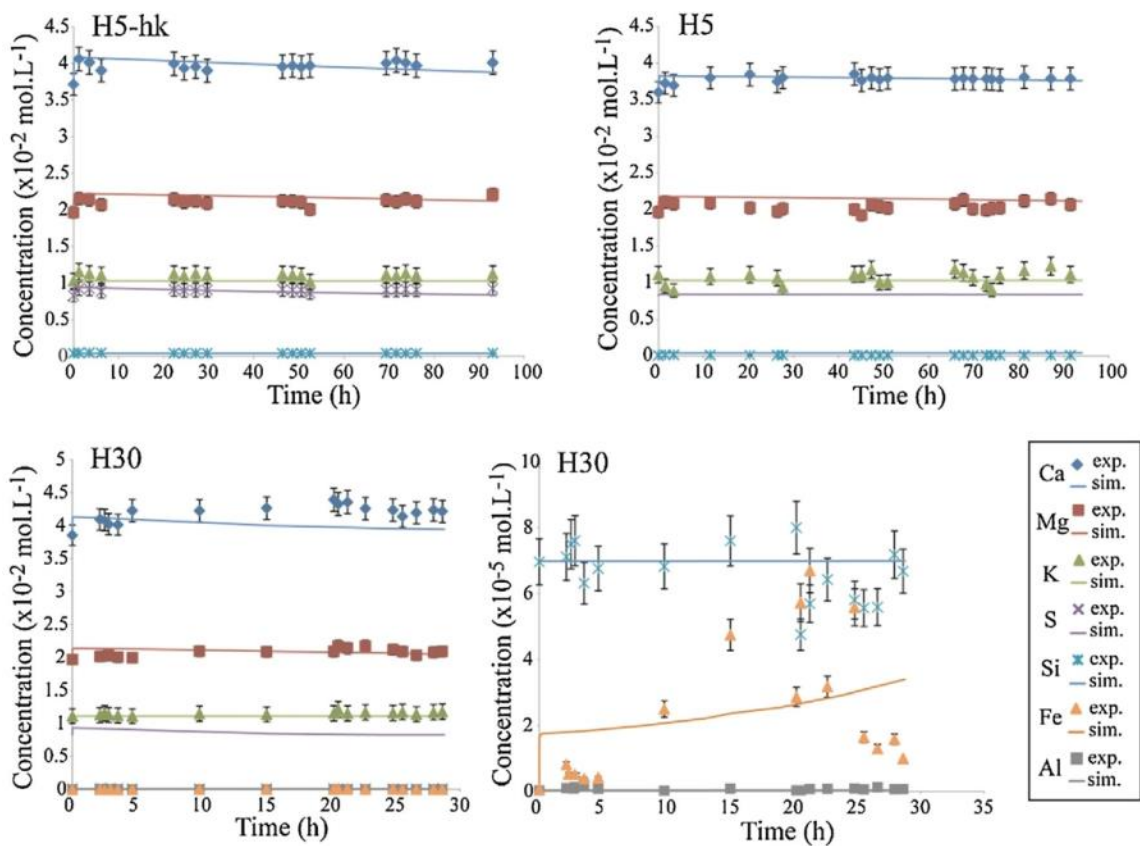


Figura 5.26 - Evolução das concentrações das espécies iônicas com o tempo para amostras H5-k, H5 e H30 em experimentos realizados com a solução salina do tipo H. Os símbolos são as concentrações medidas durante o experimento de fluxo e as linhas são os resultados numéricos obtidos pelas simulações do código *CrunchFlow*. Os valores em t = 0 são as concentrações do fluxo (Luquot et. al., 2016).

A concentração de Mg durante a experiência H30, onde o fluxo foi ajustado para  $0,30 \text{ ml/min}^{-1}$ , foi menor do que o valor medido durante as experiências H5-hk e H5, onde a taxa de fluxo foi 6 vezes menor sugerindo que a reação de dissolução produzindo Mg pode ser limitado pela cinética de reação ou pelos processos de transferência de massa difusiva.

Para os três experimentos, a concentração de K é um pouco superior ao injetado, indicando que a dissolução de K-Feldspato é muito baixa. No entanto, as concentrações de Si e Al oscilaram em torno do valor injetado. As concentrações de Al medida são muito inferiores às que seriam esperadas da dissolução estequiométrica de K-Feldspato (isto é,  $C_{Al}=C_K=C_{Si} / 3$ ). Essa falta de Si e Al na solução pode indicar que ocorreu precipitação elevada de minerais de Si e Al.

Resultados comparáveis em termos de concentrações de K, Mg, Fe e Si foram observados para as experiências G5 e G30, onde a solução salina injetada contém gesso (Figura 5.27). A principal diferença em relação aos experimentos das soluções H reside no fato de que os valores de concentração de Ca e S são inferiores aos injetados. Isso indica a provável precipitação de minerais ricos em Ca-S, como o gesso.

As medidas de permeabilidade da rocha foram realizadas aplicando a lei de Darcy por meio do monitoramento da queda de pressão entre a entrada e a saída da amostra. A Figura 5.28 apresenta a evolução permeabilidade com tempo para todos os experimentos. As permeabilidades iniciais das amostras de rocha são semelhantes (variando de 10 a 40 md), porém a amostra H5-hk foi compactada a uma pressão mais baixa que as demais, apresentando permeabilidade cerca de 7,5 vezes superior à da amostra H5.

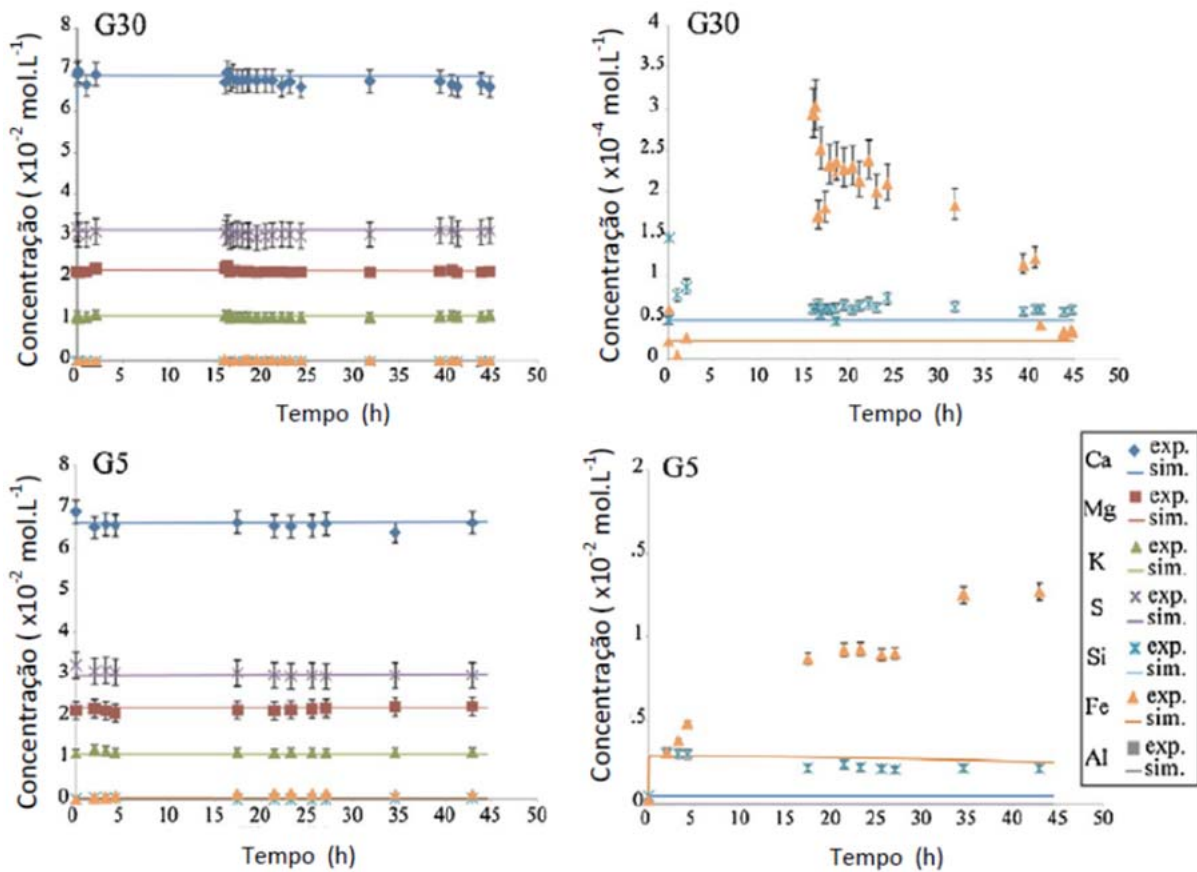


Figura 5.27 - Evolução das concentrações das espécies iônicas com o tempo para amostras G30 e G5 em experimentos realizados com a solução de salina tipo G. Os símbolos são as concentrações medidas durante os experimentos de fluxo diferentes e as linhas são os resultados numéricos obtidos pelas simulações do código CrunchFlow. Os valores em  $t = 0$  são as concentrações do fluxo (Luquot et. al., 2016).

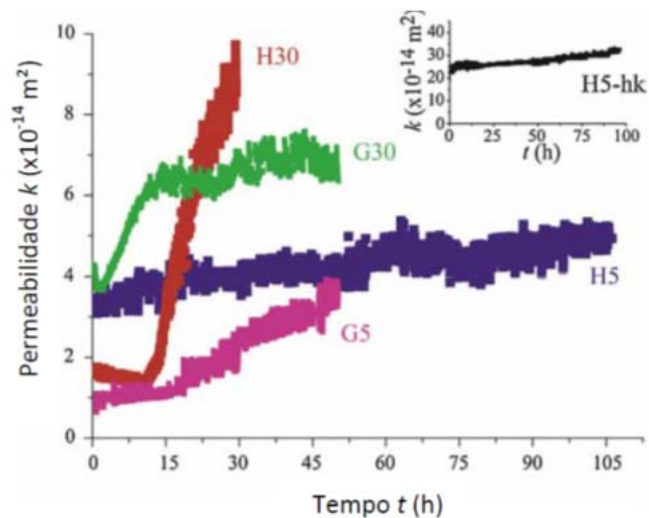


Figura 5.28 – Evolução da permeabilidade da rocha com o tempo para cinco experiências de fluxo contínuo (Luquot et. al., 2016).

A permeabilidade das rochas aumentou em ambos os experimentos, H5-hk e H5, com taxa semelhante, sendo que a permeabilidade inicial foi multiplicada por cerca de 1,5 no final do experimento. Para a amostra H30 exposta a maior taxa de fluxo para a mesma composição da solução salina, a permeabilidade primeiro diminuiu em um fator de cerca de 2 durante as primeiras 12 h e depois aumentou rapidamente, chegando até 100 mD ao final do experimento para um tempo de 30 h, indicando um aumento líquido na permeabilidade de cerca de 6 vezes do valor inicial. Uma diminuição inicial na permeabilidade de cerca de 1,2 vezes do valor inicial também foi observada para a amostra G30, porém a duração do experimento foi aproximadamente 6 vezes menor do que para H30 (2 h). Posteriormente, a permeabilidade aumentou com uma taxa semelhante à da experiência H30 até um período de 13 h. Por outro lado, o experimento G5 levou a um aumento da permeabilidade durante toda a duração da experiência. No entanto, pode-se observar uma mudança na taxa em torno de 16 h, quando a taxa aumenta.

A mudança na química da solução observada durante os experimentos indica a dissolução de minerais de carbonato e silicato e a precipitação de minerais secundários. Durante os experimentos G5 e G30, com solução salina equilibrada com gesso, pode-se esperar a precipitação de fases ricas em Ca-S. Imagens foram examinadas para identificar estes minerais ao longo dos diferentes tempos. Imagens das amostras do ensaio H5-hkna face a 1 mm da entrada e saída da solução são mostradas nas Figuras 5.29A e 5.29B,. Poros maiores com características de dissolução podem ser observados mais na proximidade da entrada do que perto da saída. Especificamente, mais grãos de carbonatos (dolomita e anquerita) permanecem na porção de saída da amostra.

A Figura 5.30, referente à experimentos realizados com injeção de solução salina equilibrada de gesso (G5 e G30, respectivamente), mostra a precipitação de gesso (Figura. 5.30D) desencadeada pelo Ca liberado durante a dissolução da dolomita e anquerita. Os tamanhos de grãos de gesso observados nas imagens são de cerca de 5  $\mu\text{m}$ . A precipitação de mineral secundário, como a caulinita, pode ser observada na Figura 5.30A, E e F. A precipitação da caulinita é frequentemente

associada à dissolução do feldspato K para as condições termodinâmicas destes experimentos. Já na Figura. 5.30B e D observa-se precipitação de um minério de argila esmectita (provavelmente saponita). A precipitação de esmectita parece estar localizada dentro da clivagem do anquerita causada por dissolução. A localização da precipitação de esmectita é controlada pela disponibilidade de Fe e Mg liberados da dissolução da anquerita.

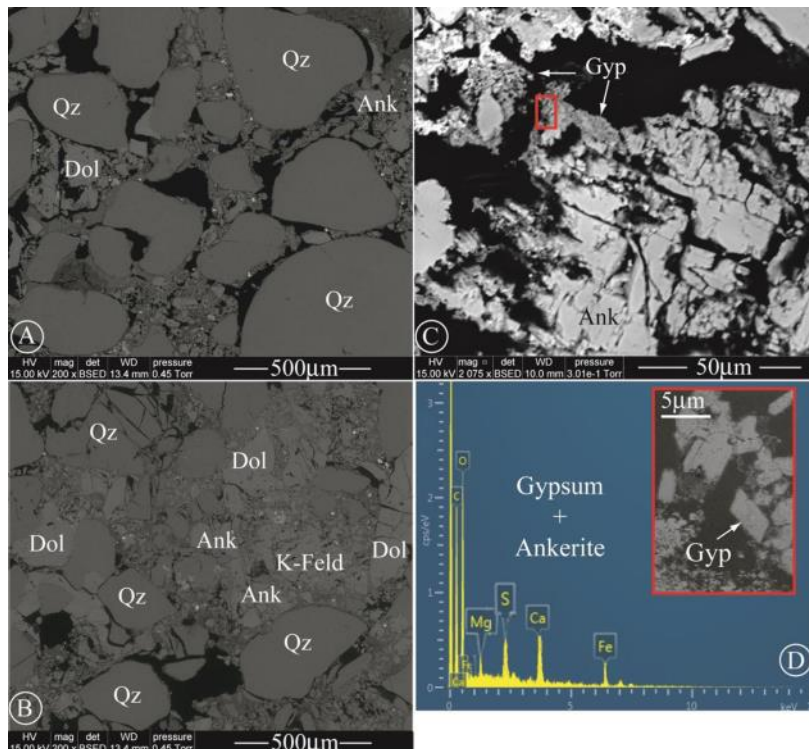


Figura 5.29 - Imagens de MEV após experimentos de percolação da solução salina saturada com CO<sub>2</sub>. A e B são imagens da entrada e saída da amostra H5, respectivamente. A imagem C foi adquirida na entrada da amostra G5 após a experiência de percolação. Observa-se a precipitação de gesso perto da dissolução de anquerita. D é uma ampliação da imagem C com a análise EDS-ESEM correspondente (Luquot et. al., 2016).

Luquot et. al. (2016) concluíram que tanto o esmectita quanto a caulinita foram formados durante os experimentos. Note-se que a caulinita já estava presente na amostra de rocha, enquanto que a caulinita foi formada somente durante as experiências de percolação (poros subcirculares mostrado na Figura. 5.27F no lado direito e esquerdo, respectivamente).



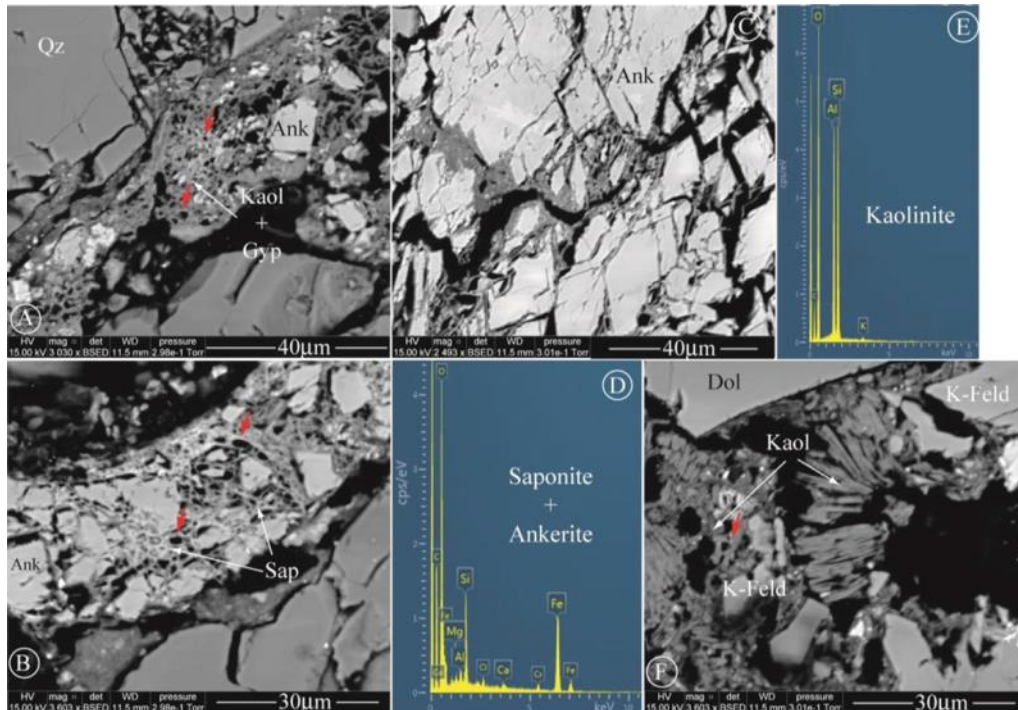


Figura 5.30 - Imagens das amostras H5 (A, B e D) e G5 (C, E e F) após experimentos de percolação da solução salina saturada com CO<sub>2</sub>. As imagens D e E são espectros de EDS correspondente às imagens B e F, respectivamente. A seta vermelha indica os poros esféricos induzidos pela retirada do CO<sub>2</sub> durante a remoção da amostra no final dos experimentos (Luquot et. al., 2016).

Enfim, os processos de dissolução são bastante homogêneos a altas taxas de fluxo, enquanto que o padrão de dissolução parece ser mais localizado para as experiências de injeção de menor taxa de fluxo. Já a permeabilidade aumenta durante todas as experiências, independentemente do fluxo e tipo de solução, mas a altas taxas de fluxo, algumas partículas são arrastadas através das amostras, causando diminuição esporádica da permeabilidade devido ao entupimento local dos poros. A permeabilidade rocha aumenta mesmo durante as experiências de injeção de solução com gesso.

A dissolução do carbonato ocorre em caminhos de fluxo rápido, enquanto a precipitação ocorre em regiões de baixo fluxo. No entanto, o aumento da permeabilidade é menor durante o experimento de percolação da solução salina do tipo G do que nos tipos H, confirmando que ocorre uma precipitação de gesso nos canais de fluxo rápido. A precipitação dos minerais secundários (caulinita, muscovita e esmectita), bem como a dissolução do feldespato K é maior na injeção da baixa taxa de

fluxo do que na alta taxa de fluxo. Ambos os resultados experimentais e numéricos indicam o papel importante da velocidade da solução injetada. No entanto, a quantidade total de minerais precipitados é subestimada pelo modelo numérico. Esse comportamento foi atribuído à dissolução/precipitação localizada em zonas onde microambientes químicos são criados. Estes processos foram quantificados por meio de um modelo matemático de transporte reativo.

Os resultados deste estudo indicam que a injeção de CO<sub>2</sub> em Heletz provavelmente desencadearia o aumento da permeabilidade que poderia se estender por uma grande extensão e especialmente onde os processos são muito ativos, ou seja, perto do poço em condições de injeção de CO<sub>2</sub> intermitente (Luquot et. al., 2016).

## 6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.1. Materiais e Métodos

Foram elaborados seis corpos de prova para o estudo da degradação química da pasta de cimento na interface com a rocha reservatório, os quais foram confeccionados a partir de testemunhos de sondagem geológica e pasta de cimento Portland classe G. O período de tempo de exposição ao meio contendo  $\text{CO}_2$  foi de 28 e 180 dias. Um núcleo central foi extraído do testemunho de rocha arenito para a cimentação do espaço anular, como ilustra a Figura 6-1. As características dos materiais empregados (cimento e rocha) e detalhes da montagem dos corpos de prova desenvolvidos para este estudo são descritos abaixo.

A concepção dos corpos de prova foi baseada em trabalhos do grupo de pesquisa em integridade de materiais para poços de petróleo (PROINPO-PUCRS) e na dissertação de mestrado deste mesmo autor (Ortiz, 2012), sendo que a diferença foi que no estudo do mestrado foi inserido ainda um tubo de aço na região central do corpo de prova, e a avaliação da degradação foi feita em curtos períodos de tempo (7, 14 e 28 dias) e sem a presença de sais em solução.

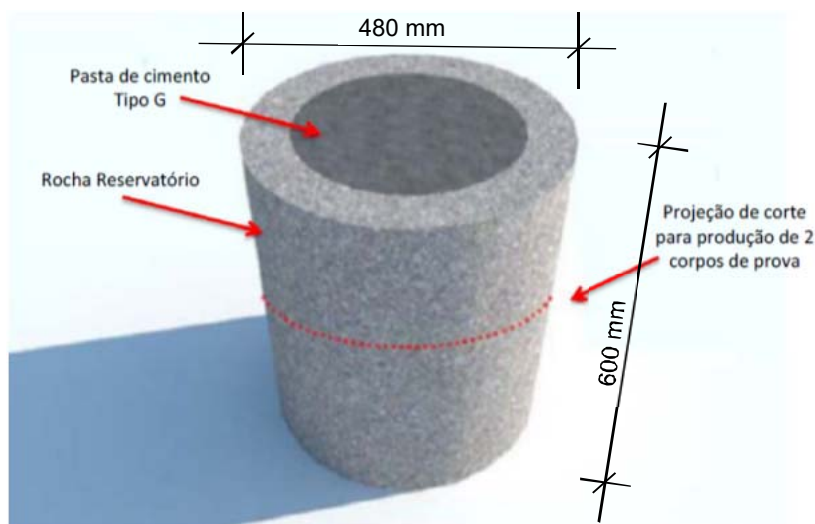


Figura 6-1 - Modelo do corpo de prova desenvolvido para os ensaios de degradação do cimento por  $\text{CO}_2$  na interface com a rocha reservatório.

### 6.1.1. Cimento Portland e Preparação da Pasta de Cimento

Para avaliar o desenvolvimento da degradação química foi utilizado o cimento Portland Classe G fornecido pela Holcim do Brasil S.A. O cimento classe G é especial para cimentação de poços petrolíferos, com alta resistência a sulfatos ( $C_3A < 3,0\%$ ). A composição química do cimento utilizado é apresentada na Tabela 6.1 e segue os padrões das normas NBR 9831:2006 e a API 10A: 2002.

Tabela 6-1 - Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pelo fabricante.

Composto	% em massa	NBR 9831
SiO <sub>2</sub>	21,25	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,57	-
CaO	64,14	-
MgO	2,31	≤ 6,00
SO <sub>3</sub>	2,27	≤ 3,00
Na <sub>2</sub> O	0,25	-
K <sub>2</sub> O	0,33	-
C <sub>3</sub> S	60,00	48-65
C <sub>2</sub> S	15,66	-
C <sub>3</sub> A	2,75	≤ 3,00
C <sub>4</sub> AF	13,90	-
2C <sub>3</sub> A+C <sub>4</sub> AF	19,39	≤ 24,00

Para a preparação da pasta de cimento utilizou-se as especificações API 10A e API 10B da API-American Petroleum Institute, publicada pelo *Committee on Standardization of Well Cements (Committee 10)*. A relação água/cimento utilizada foi a especificada pela norma, 0,44. O conteúdo de água deionizada foi colocado no copo do misturador (CTE modelo 7000) ilustrado na Figura 6.2. A norma estabelece que a adição do cimento no copo do misturador deve ser realizada em até 15 segundos a uma rotação de 4.000 rpm e após mais 35 segundos para completar a mistura a 12.000 rpm. Para cada conjunto de corpos de prova foi elaborada uma nova pasta de cimento.



Figura 6-2 - Misturador (CTE modelo 7000) utilizado para a elaboração das pastas de cimento.

### 6.1.1. Testemunho de Rocha

Os testemunhos de rochas que foram utilizados para confecção dos corpos de prova são de arenito extraído da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), no estado de Santa Catarina, cidade de Criciúma, na região de Verdinho (Figura 6.3). Esta formação tem um grande potencial para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> no Brasil, devido as suas características permo-porosas.



Figura 6-3 - Testemunhos de rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná).

A análise mineralógica da amostra e a micrografia petrográfica dos testemunhos da rocha arenito utilizada neste trabalho foram realizadas no CEPAC-PUCRS e estão descritas com maior detalhe em Ortiz (2012). O arenito apresenta média a alta porosidade e praticamente nenhuma fase cimentante significativa foi observada (Figura 6.4 e Figura 6.5).

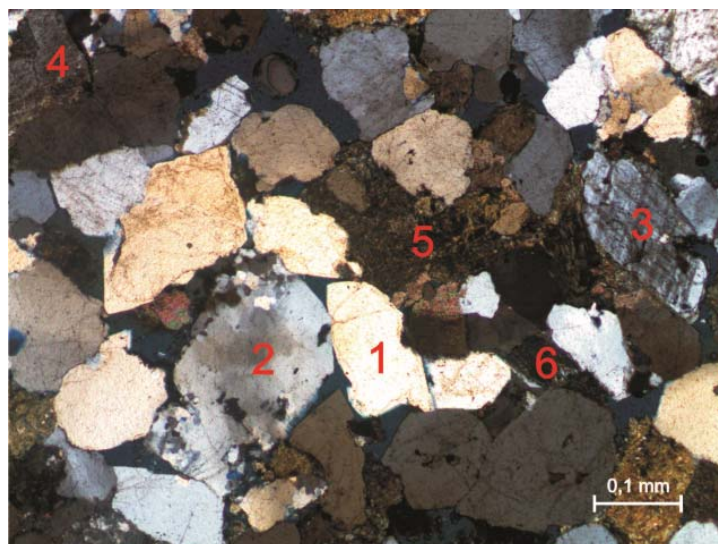


Figura 6-4 - Micrografia petrográfica por luz polarizada apresentando a mineralogia característica da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). 1 - Quartzo monocristalino, 2 - Quartzo policristalino, 3 - Microclínio (feldspato potássico), 4 - Ortoclásio (feldspato potássico), 5 - Intraclasto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

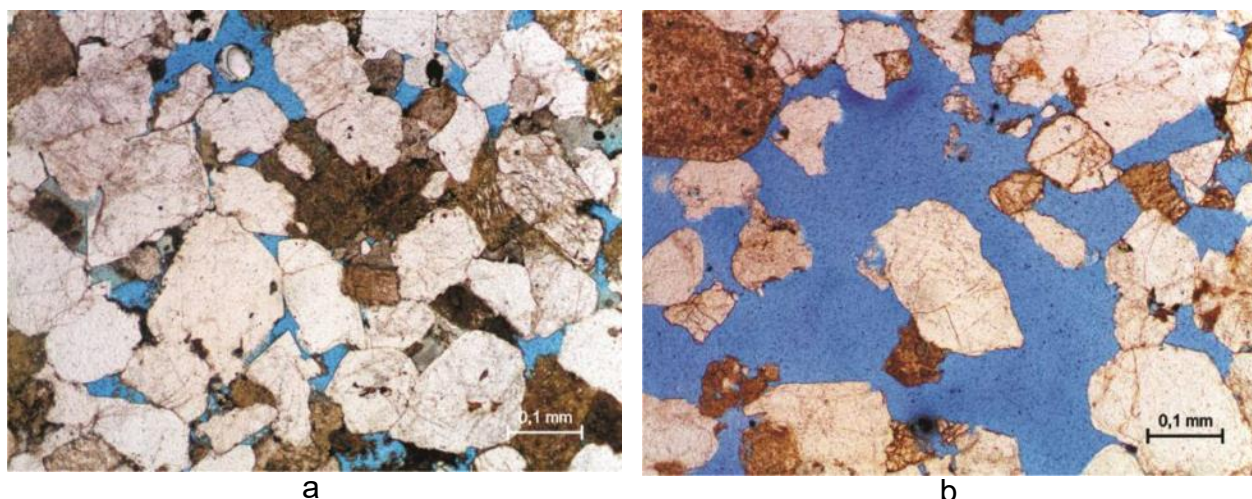


Figura 6-5 - Petrografia em luz refletida mostrando a porosidade primária intergranular (cor azul) da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná). Aumento de 2,5x (PROINPO / CEPAC – PUCRS).

### 6.1.2. Confeção dos Corpos-de-Prova para Ensaios de Degradação

O procedimento utilizado para a confecção dos corpos de prova com o objetivo de avaliar a degradação química da pasta de cimento em presença da rocha, simulando um minipoço para armazenamento geológico de carbono (sem a presença do tubo de aço), foi similar ao utilizado por Ortiz (2012). O testemunho de rocha arenito da Formação Rio Bonito de 47 mm de diâmetro foi cortado em comprimento de aproximadamente 15 mm. Posteriormente, para evitar a fratura da rocha esta foi alojada internamente num tubo de aço para a extração de um núcleo com uma serra copo de aproximadamente 31 mm de diâmetro (Figura 6.6) para realização da cimentação do espaço anular. Desta forma, a espessura da parede da rocha arenito é de cerca de 8 mm.

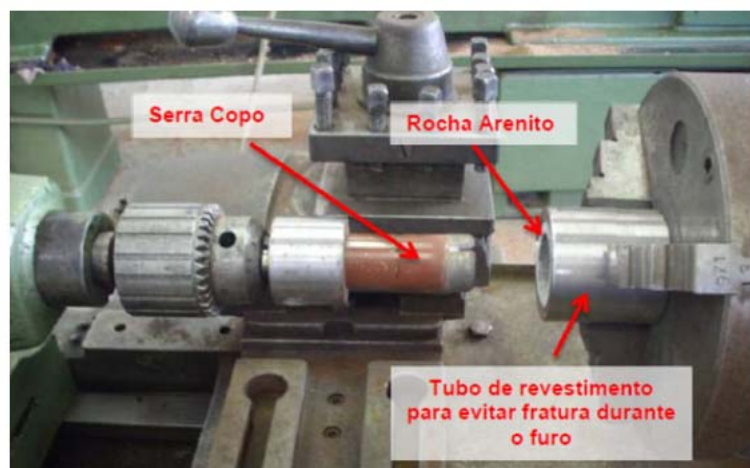


Figura 6-6 - Extração do núcleo da rocha com torno mecânico utilizando uma serra copo diamantada (PROINPO / CEPAC – PUCRS).

Foram confeccionados moldes poliméricos (dimensões internas: 50 mm de diâmetro e 30 mm de altura) para a montagem, cimentação e cura dos corpos de prova. Cada molde é composto de um corpo e duas tampas de PVC. Internamente foram colocados dois discos de Technyl para ascetar a rocha horizontalmente, já que a tampa de PVC tem formato interno concavo (Figura 6.7).

Antes da cimentação, as amostras de rocha foram imersas em água deionizada para promover saturação completa dos poros. A rocha foi envolvida num filme (Parafilme M-Pechiney) e uma espuma de poliéster saturada em água com a finalidade de manter a rocha úmida durante a cura do cimento, evitando assim que a mesma absorva a água prejudicando a hidratação do cimento (Ortiz, 2012).

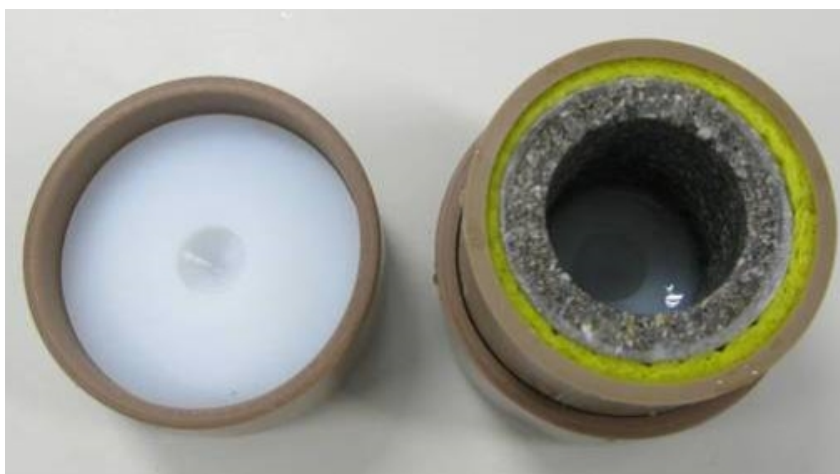


Figura 6-7- Inserção da amostra de rocha no tubo plástico do molde.

As amostras de rocha foram inseridas no molde plástico, e logo após foi realizado o processo de cimentação para preenchimento do espaço anular (Figura 6.8) e posterior fechamento do molde para a realização da cura da pasta de cimento.



Figura 6-8 - Cimentação do espaço anular.

A pasta de cimento foi vertida no molde em 2 etapas, sendo adensada manualmente com um bastão metálico de 3 mm de diâmetro (12 golpes), a fim de



minimizar a incorporação de ar. Método este adaptado da NBR 05738-2003 para o adensamento da pasta de cimento.

Após a cimentação, os corpos de prova foram curados por 8 horas em banho térmico a temperatura de 60°C e a pressão atmosférica (Figura 6.9).



Figura 6-9 – Banho termostaticado em água deionizada a temperatura de 60°C.

Uma vez curados, os corpos de prova foram removidos dos moldes (Figura 6.10) e as extremidades dos corpos-de-prova foram cortadas com uma serra diamantada de precisão com a finalidade de planificar e regularizar as superfícies (Figura 6.11), além de eliminar a região exudada e/ou de preenchimento incompleto da pasta de cimento. A Figura 6.12 apresenta a imagem do corpo de prova após o corte da superfície. Adicionalmente, após a regularização e ajuste da superfície, os corpos de prova foram seccionados transversalmente ao meio de forma a produzir dois outros corpos de prova de aproximadamente 15 mm de altura para os ensaios de degradação.



Figura 6-10 - Desmoldagem do corpo de prova após a cura térmica.



Figura 6-11 - Corte da face superior e inferior dos corpos-de-prova em serra de precisão para regularização da superfície.

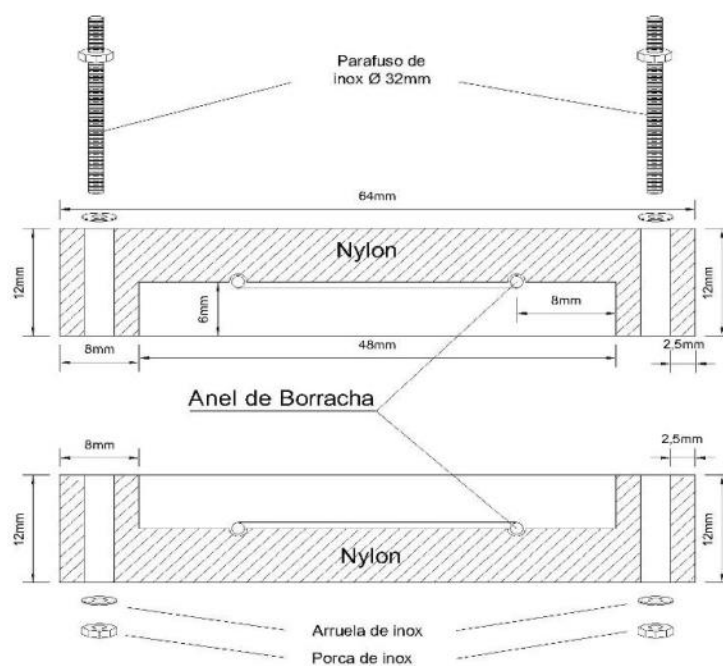


Figura 6-12 - Vista frontal do corpo de prova rocha Arenito / Pasta de Cimento.

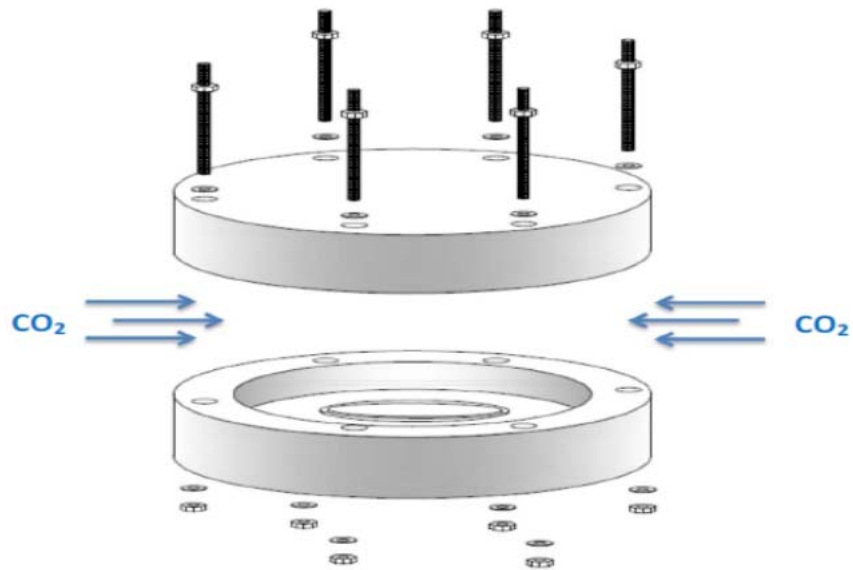
Para os ensaios de degradação, confeccionou-se por usinagem um molde de Nylon (Figura 6.13) com a finalidade de proteger a face superior e inferior do corpo

de prova para propiciar que a difusão da água saturada com CO<sub>2</sub> ou solução salina saturada com CO<sub>2</sub> ocorra preferencialmente radialmente, objetivando alcançar um perfil mais uniforme da camada degradada quimicamente. Para a fixação das duas extremidades do molde foram utilizadas 6 barras com rosca, de diâmetro de 32 mm, porcas e arruelas de aço inoxidável para evitar a corrosão.

Antes dos ensaios de degradação, o corpo de prova foi encaixado dentro do molde de Nylon, vedado com anel de elastômero resistente a 180°C, e os parafusos foram apertados manualmente.



a - Corte transversal do molde.



b- Vista geral do molde

Figura 6-13 - Molde de Nylon projetado para proteger as faces superior e inferior do corpo de prova para propiciar que a difusão do CO<sub>2</sub> supercrítico ocorra preferencialmente radialmente.



Figura 6-14 - Imagens ilustrando a montagem final do corpo de prova para os ensaios de degradação.

### 6.1.3. Ensaios de Degradação na Presença de CO<sub>2</sub>

Para ilustrar as condições experimentais dos ensaios de degradação, é apresentado na Figura 6.15 um fluxograma.

Os ensaios de degradação foram realizados em reator de liga de titânio com capacidade de 1L de volume interno (Figura 6.16), sob condições estáticas, ou seja, sem reinjeção de CO<sub>2</sub>, que são as mais representativas do armazenamento geológico depois de cessado o período de injeção do CO<sub>2</sub>. O sistema de aquecimento é composto por um forno resistivo e um controlador de temperatura. Quanto à instrumentação, os reatores possuem termopares para o controle de temperatura, manômetro para controle da pressão interna, registro tipo agulha para a entrada de CO<sub>2</sub> e outro registro do tipo agulha para o alívio de pressão e descarga. Os ensaios de degradação foram realizados nos seguintes meios, como ilustra a Figura 6.15:

- CO<sub>2</sub> supercrítico úmido;
- Água saturada com CO<sub>2</sub>;
- Solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

A composição da solução salina (Tabela 6.2) utilizada neste trabalho foi baseada na composição de uma água de formação de um campo de petróleo brasileiro de elevada salinidade.

Tabela 6-2 – Composição da solução salina utilizada no ensaio de degradação dos corpos de prova.

Composição para 200ml de solução			
Sal	Massa (g)	Ìon	Concentração (mg/L)
NaCl	5,782	Na <sup>+</sup>	11400
KCl	0,168	K <sup>+</sup>	442
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,0543	Ca <sup>2+</sup>	74
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,1200	Mg <sup>2+</sup>	72
		Cl <sup>-</sup>	18.280

A temperatura e a pressão de trabalho escolhidos, 70 °C e 15 MPa, correspondem a um poço de aproximadamente 1500 m de profundidade, considerando

um gradiente geotérmico de 30°C/km partindo de uma temperatura superficial de 25°C (Bachu, 2003). Nesta profundidade o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico, sendo assim apropriado para armazená-lo geologicamente. Nestas condições experimentais de temperatura e pressão, de acordo com o modelo termodinâmico de Li e Duan (2007), a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água é de 1,23 mol/Kg e o pH é 3,12. A quantidade de água presente no CO<sub>2</sub> supercrítico é de 0,0064 em fração molar. É importante mencionar que em presença de sais a solubilidade do CO<sub>2</sub> na solução diminui (Hangx, 2005).

Dois tempos de duração do ensaio foram escolhidos (28 e 180 dias) para acompanhar a evolução da degradação. No final de cada tempo de ensaio a pressão foi liberada lentamente em um período de aproximadamente 12 h para prevenir danos para os corpos de prova.

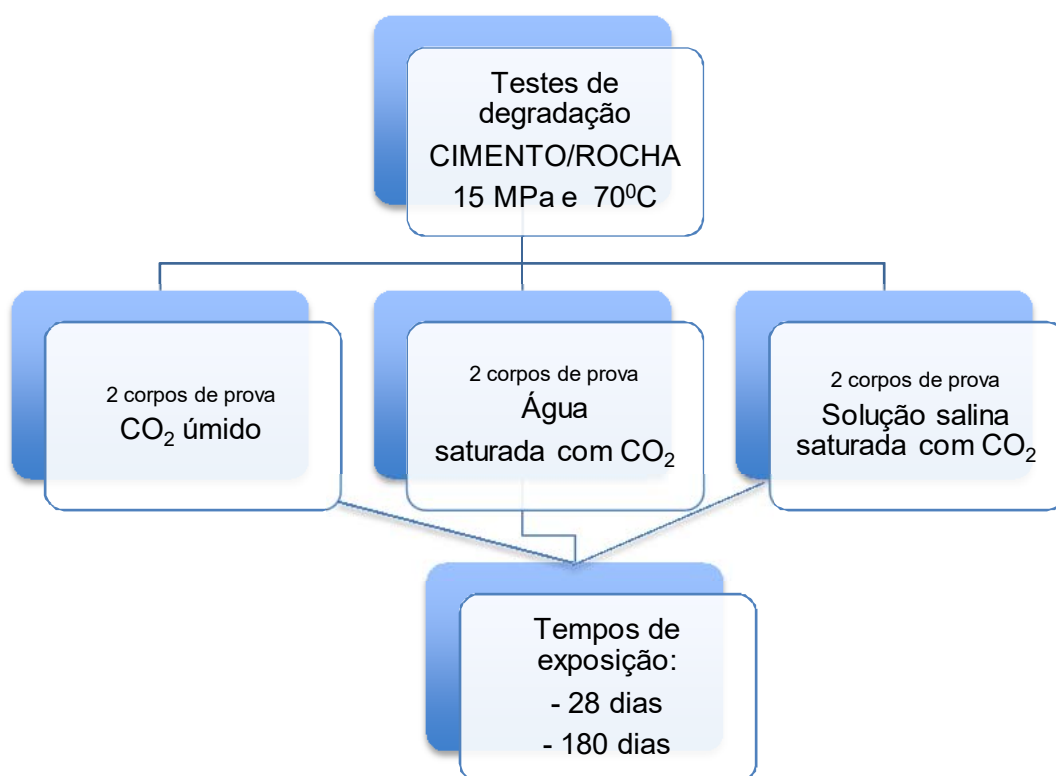


Figura 6-15 - Fluxograma ilustrando os ensaios de degradação em presença de CO<sub>2</sub> realizados neste trabalho.

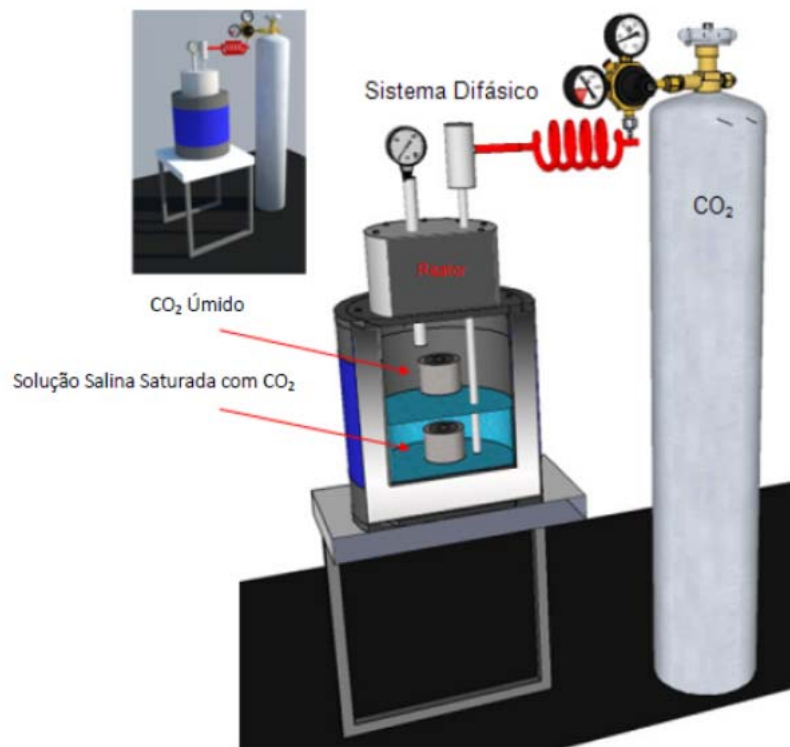


Figura 6-16 - Esquema representativo do arranjo experimental para a realização dos ensaios de degradação por CO<sub>2</sub> (Ortiz, 2012).

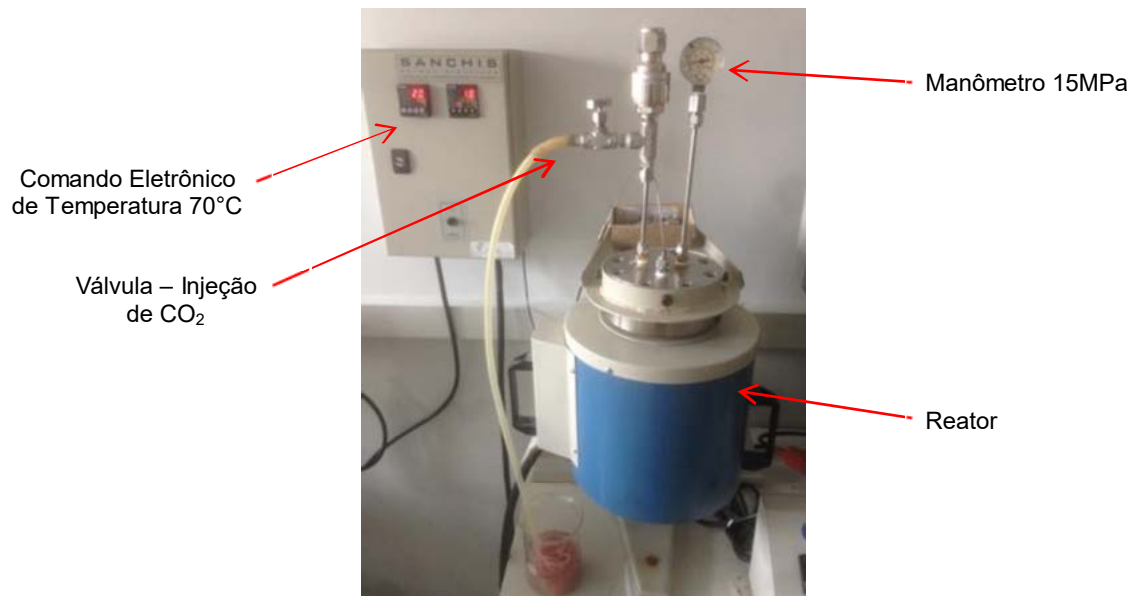


Figura 6-17 - Fotografia do reator com o forno e controlador de temperatura.

#### 6.1.4 Caracterização dos Corpos de Prova Após Ensaios de Degradação

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

Para avaliar a interação da pasta de cimento com o CO<sub>2</sub> realizou-se medidas das áreas que tiveram interação química e a profundidade da zona alterada quimicamente na seção radial dos corpos-de-prova. Para tal, foi utilizado o software Cad versão 2015, utilizando imagens da seção transversal dos corpos de prova e ajustando a sua escala.

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

Para a observação no MEV foi feita metalização das amostras com liga de Au-Pd. O microscópio eletrônico utilizado foi por emissão de campo (FEG- *Field Emission Gun*) do Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCEMM) da PUCRS, marca *Inspect*, modelo *F 50*. Para tal, as amostras foram cortadas com serra de precisão de disco diamantado, e posteriormente foram realizados lixamento e polimento nas faces a serem analisadas. O lixamento foi executado com água corrente e lixas de carbetto de silício de granulometrias decrescentes, na seguinte sequência 320, 400 e 600 e 1200. Após, foi realizado o polimento manual com o uso de pasta de diamante com granulometria de 0,25 µm e água deionizada em uma politriz rotativa. Realizado o processo de preparação da superfície, as amostras foram secas em uma estufa para posterior análises. Foram obtidas imagens no modo de elétrons secundários (SE) e também mapeamento por EDS. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada nas seções longitudinais no sentido da extremidade externa (rocha) para o centro dos corpos de prova (cimento), focando nas alterações que ocorreram próximas a interface da pasta de cimento com a rocha.



As análises por DRX da pasta de cimento após a exposição ao CO<sub>2</sub> foram realizadas em amostras na forma de pó, removidas próximas às interfaces da pasta de cimento com rocha, dos corpos de prova exposto a solução salina saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> úmido (28 e 180 dias). Para fins comparativos, realizou-se também análise de DRX em amostra de cimento não reagido e da rocha antes e após exposição ao meio rico com CO<sub>2</sub>. O difratômetro de raios X utilizado é da marca *BRUKER-AXS-SIEMENS*, Modelo *D5000*, ano 1992, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ , com radiação K $\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 s para 0,02° de degrau do goniômetro de 10° a 100° 2 $\theta$ , respectivamente. O software utilizado para identificação das amostras foi o *EVA DiffracPlus® Siemens-Bruker-Axs*, Versão 11. As análises foram realizadas no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.

Outro processo importante de investigação da degradação da pasta de cimento é a cinética das reações químicas, uma vez o meio rico em CO<sub>2</sub> deve percolar através dos poros da rocha para chegar à pasta de cimento. Contudo, durante o processo devido às reações químicas do CO<sub>2</sub> com a rocha ocorre a precipitação de cristais, geralmente carbonato de cálcio, que pode promover o tamponamento dos poros da rocha dificultando a passagem do CO<sub>2</sub> e assim a reação do mesmo com a pasta de cimento. Desta forma, para a determinação da densidade das amostras de rocha e cimento antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias foi utilizada a picnometria. A picnometria é uma técnica usada para determinar a densidade de um material sólido em função da razão entre a massa e o volume. A amostra é colocada em uma câmara e injetado nitrogênio sob pressão (Figura 6.18). Antes das medidas da densidade as amostras foram deixadas por 24 horas em estufa a 50°C.



Figura 6-18 - Pícnômetro utilizado para determinação da densidade das amostras de rocha e cimento antes e após exposição ao  $\text{CO}_2$  por 28 e 180 dias (Laboratório de Operações Unitárias- PUCRS, 2017).

O estudo da porosidade é importante para avaliar a precipitação e/ou dissolução dos carbonatos devido ao consumo dos produtos da pasta de cimento, que podem criar uma barreira que dificulta a percolação do ácido carbônico. Para obter informações sobre tamanho de póros e área superficial utilizou-se um equipamento da marca Nova 2200 (Figura 6.19). A análise consiste em determinar em materiais sólidos e secos o tamanho de poro através da adsorção volumétrica de gases, sendo que neste caso foi utilizado nitrogênio a uma temperatura de  $-70^\circ\text{C}$ . Os resultados do tamanho médio dos póros e área superficial na etapa de adsorção são fornecidos pelo software do equipamento sendo calculados pelo método algorítimo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Logo, essa análise é executada em condições em que o tubo onde está a amostra fica dentro de um recipiente isolado termicamente. Essa análise foi realizada em amostras de rocha retiradas dos corpos de prova em forma de grãos de vários tamanhos, antes e após serem submetidos aos meios de água saturada com  $\text{CO}_2$ , solução salina saturada com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  úmido por tempos de 28 e 180 dias e rocha sem ataque.

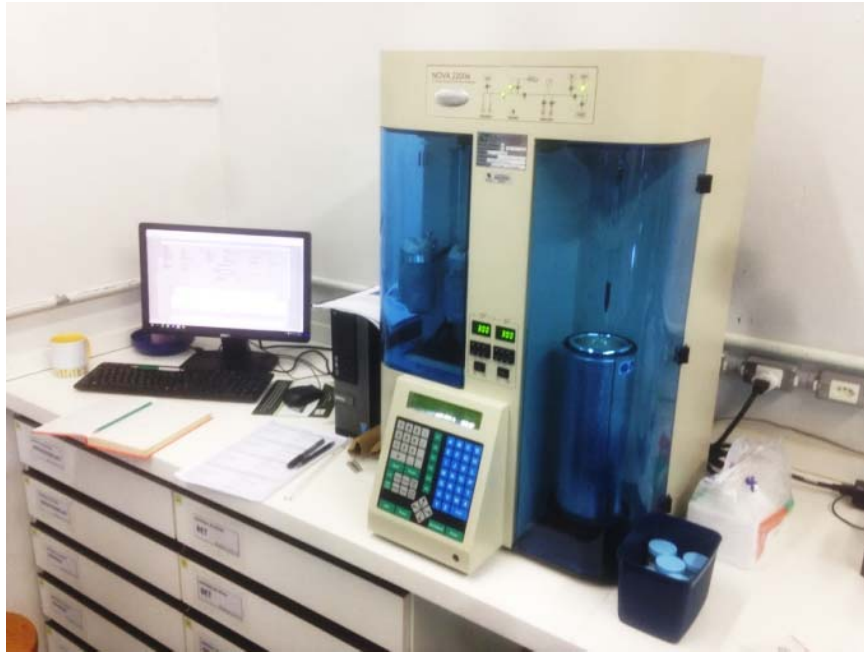


Figura 6-19 – Equipamento de análise da área superficial e tamanho de poro (Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, Universidade Feevale, 2017).

Para obter informações sobre a quantidade de carbono inorgânico nas amostras de rocha antes e após exposição ao  $\text{CO}_2$ , associada com a formação de carbonatos, foi utilizado o equipamento da marca Analytikjena Multi N/C 3100 (Figura 6.20).



Figura 6-20 - Equipamento para análise elemental de Carbono (Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, Universidade Feevale, 2017).

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1. Corpos de Prova Após Ensaio de Degradação

A Figura 7.1 apresenta imagens dos corpos de prova após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> para os meios de CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

Observou-se a alteração da coloração dos corpos de prova após ensaio de degradação, apresentando cor alaranjada clara. Para os corpos de prova expostos a solução salina saturada com CO<sub>2</sub> observou-se precipitação significativa de cristais de carbonato.

Em alguns casos, ocorreu o descolamento da interface do cimento com a rocha após a retirada do corpo de prova do reator e desmontagem do sistema de vedação. A rocha arenito apresenta baixa resistência mecânica, sendo que as tensões induzidas pelos parafusos do sistema de vedação podem ter promovido a fratura da rocha e o descolamento do cimento.




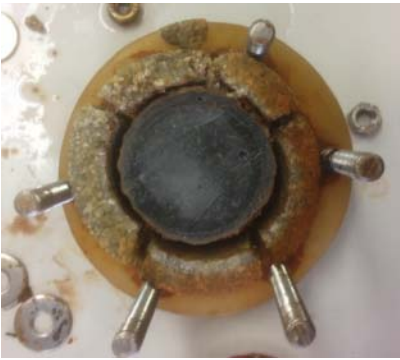

Condições / Meio	28 dias	180 dias
<p><b>CO<sub>2</sub> úmido</b></p>	 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
<p><b>Água saturada com CO<sub>2</sub></b></p>	 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>
<p><b>Solução salina saturada CO<sub>2</sub></b></p>	 <p>(e)</p>	 <p>(f)</p>

Figura 7-1 Corpos de prova de pasta de cimento/rocha após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

## 7.2. - Extensão da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimento pelo CO<sub>2</sub>

A Figura 7.2 mostra as seções longitudinais dos corpos de prova após ensaios de degradação pelo CO<sub>2</sub>, para todos os tempos e meios estudados, ilustrando a extensão da região alterada quimicamente, a qual foi demarcada por uma linha em vermelho.

Devido à alta difusividade do CO<sub>2</sub> supercrítico, o perfil de degradação da pasta de cimento não foi uniforme, mesmo utilizando o sistema de vedação para as faces superior e inferior dos corpos de prova. Além disso, cabe salientar que pode ter ocorrido também a dilatação do molde em nylon no reator dificultando o alcance de uma vedação eficaz. Em função da camada alterada quimicamente não ser uniforme, optou-se por quantificar a alteração química da pasta de cimento levando-se em consideração a área da seção transversal do corpo de prova.

A Figura 7.3 apresenta a área alterada quimicamente em termos percentuais do total da área da seção transversal da pasta de cimento tipo G do corpo de prova na presença do CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias. Observa-se uma diferença significativa na extensão da degradação de 28 para 180 dias para os meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, sendo que em 180 dias a alteração química se estendeu por quase toda a extensão do corpo de prova, permanecendo apenas um pequeno núcleo. Porém, no caso de exposição à solução salina por 180 dias a extensão da região alterada quimicamente foi bem menor (~36%).

Na presença da solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, o percentual de área alterada quimicamente é menor comparado aos outros meios, tanto para o tempo de 28 dias quanto para 180 dias, a qual foi cerca de 7% aos 28 dias e 36% para 180 dias de ensaio. Porém, quanto à extensão da degradação, o meio de CO<sub>2</sub> úmido foi dentre todos os meios o que promoveu uma extensão maior de alteração química da pasta de cimento.

Portanto, o percentual da área alterada quimicamente da pasta de cimento foi inferior para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub> para o mesmo período estudado em relação aos demais meios. Sabe-se que a presença de sais em solução diminui a solubilidade do CO<sub>2</sub> (Li e Duan, 2006) que pode diminuir a degradação da pasta de cimento como observado por Barlet-Gouédard *et al.* (2009). Estes autores realizaram estudos comparativos com exposição do cimento Classe G a 90°C e 28 MPa em água saturada com CO<sub>2</sub> e em solução salina (NaCl 4M) saturada com CO<sub>2</sub> durante dois dias e observaram uma diferença de 10 vezes na profundidade da camada alterada quimicamente em função da presença ou não de NaCl.

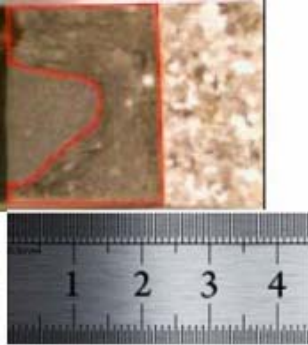
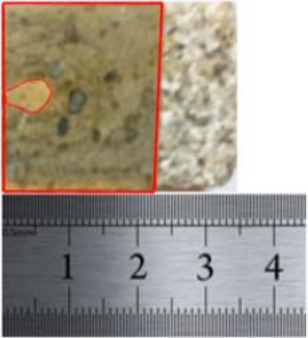
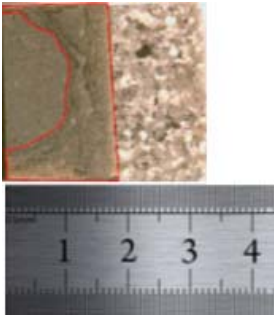
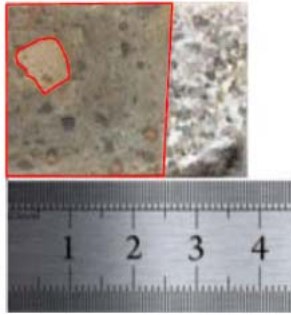
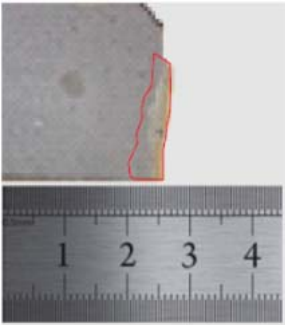
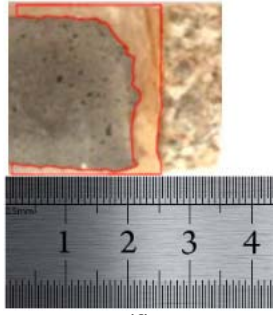
Meio	28 dias	180 dias
CO <sub>2</sub> úmido	 <p data-bbox="794 667 831 696">(a)</p>	 <p data-bbox="1222 654 1259 683">(b)</p>
Água saturada com CO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="794 1041 831 1070">(c)</p>	 <p data-bbox="1222 1046 1259 1075">(g)</p>
Solução salina saturada CO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="794 1415 831 1444">(e)</p>	 <p data-bbox="1222 1422 1259 1451">(f)</p>

Figura 7-2 - Extensão da região alterada quimicamente da pasta de cimento por CO<sub>2</sub>, em função do tempo, e meios estudados.



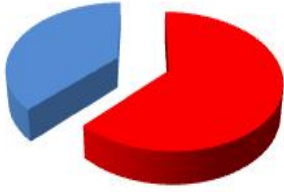





Meio	28 dias	180 dias
<b>CO<sub>2</sub> úmido</b>	 <p>■ Área alterada quimicamente 62,3% ■ Área Inteira 37,7%</p> <p>(a)</p>	 <p>■ Área alterada quimicamente 97,08 % ■ Área Inteira 2,92 %</p> <p>(b)</p>
<b>Água saturada com CO<sub>2</sub></b>	 <p>■ Área alterada quimicamente 36,34% ■ Área Inteira 63,66%</p> <p>(c)</p>	 <p>■ Área alterada quimicamente 91,12 % ■ Área Inteira 8,87 %</p> <p>(d)</p>
<b>Solução salina saturada CO<sub>2</sub></b>	 <p>■ Área alterada quimicamente 6,84% ■ Área Inteira 93,16%</p> <p>(f)</p>	 <p>■ Área alterada quimicamente 35,91 % ■ Área Inteira 64,09 %</p> <p>(g)</p>

Figura 7-3 - Área alterada quimicamente da pasta de cimento por CO<sub>2</sub>, em função do tempo, e meios estudados.

### **7.3. Profundidade da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimento em Relação à Interface com a Rocha**

A profundidade da degradação da pasta de cimento a partir da interface com a rocha foi determinada com a finalidade de calcular a difusividade do CO<sub>2</sub> no cimento para diferentes meios: CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, partindo da suposição que o processo é regido por difusão. Como o perfil de degradação da pasta de cimento obtido não foi uniforme, a localização para a determinação da profundidade da camada alterada quimicamente foi calculada pela média de 5 pontos equidistantes demarcados a partir do eixo da amostra, da face da rocha até o fim da área alterada quimicamente, como ilustra a Figura 7.4.

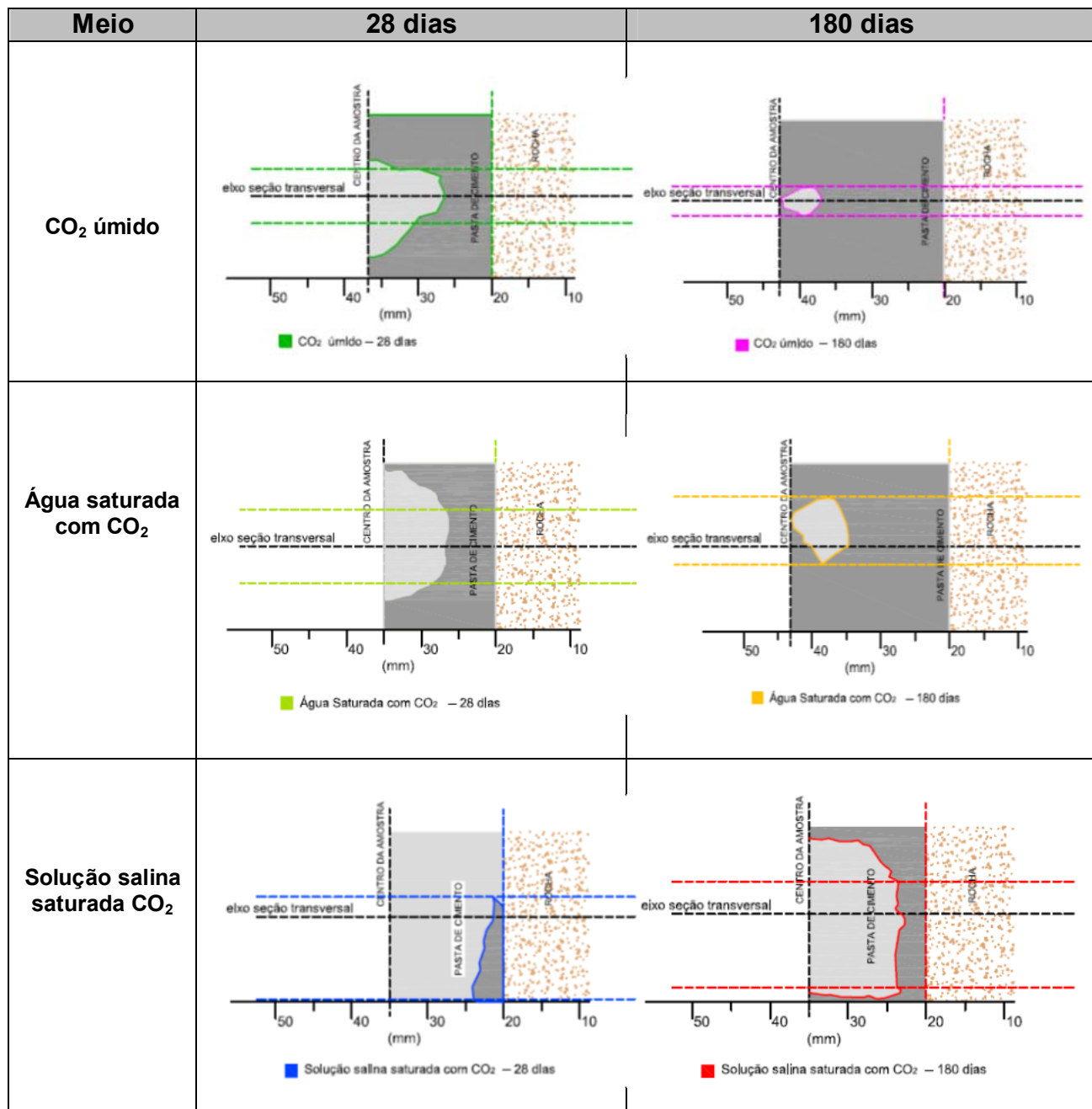


Figura 7-4- Avanço da frente de degradação ao longo do tempo de 28 e 180 dias na presença de CO<sub>2</sub>.

As Figuras 7.5 e 7.6 mostram a profundidade média da camada alterada quimicamente na região central do corpo de prova para o tempo de 28 e 180 dias, respectivamente. A profundidade da camada alterada quimicamente da pasta de cimento foi maior para os corpos de prova expostos ao CO<sub>2</sub> úmido e água saturada

com CO<sub>2</sub>, tanto para o tempo de 28 quanto para 180 dias, sendo que a frente de degradação chegou quase até o centro do corpo de prova para o tempo de 180 dias.

A diferença na profundidade da região alterada quimicamente foi bem significativa de 28 dias para 180 dias, em torno de 2,6 vezes para o meio de CO<sub>2</sub> úmido e de 2,2 vezes para o meio de água saturada com CO<sub>2</sub>. Já o mesmo não foi observado para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, em que a profundidade da camada passou de 2,52 mm em 28 dias para 3,54 mm em 180 dias.

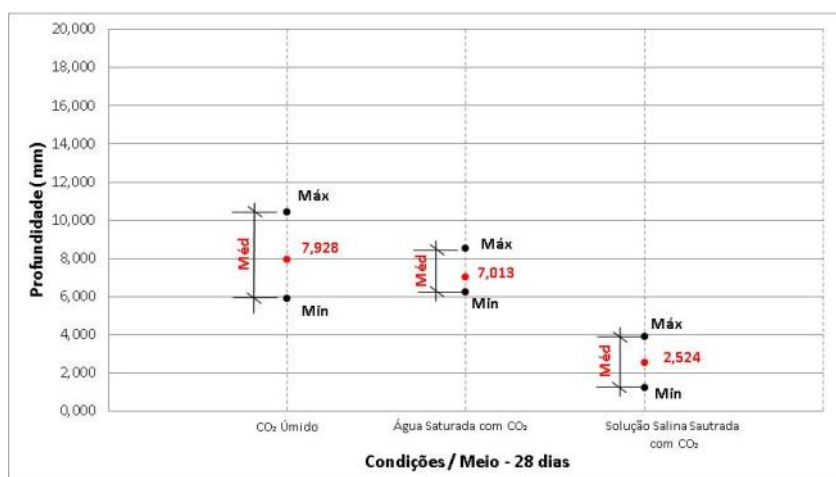


Figura 7-5- Profundidade média da região alterada quimicamente ao longo do tempo de 28 dias na presença de CO<sub>2</sub>.

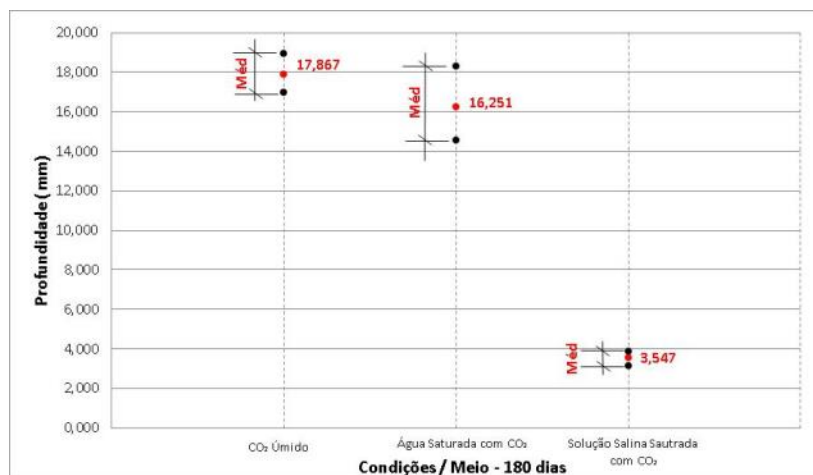


Figura 7-6 - Profundidade média da região alterada quimicamente ao longo do tempo de 180 dias na presença de CO<sub>2</sub>.

Os coeficientes de difusão foram estimados utilizando a solução aproximada da 2ª Lei de Fick (equação 9), os quais são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7-1 - Difusividade do CO<sub>2</sub> no cimento em função do tempo.

Meio Reagente	Tempo (dias)	Profundidade média (mm)	Coefficiente de difusão (D) do CO <sub>2</sub> no cimento (m <sup>2</sup> /s)
CO <sub>2</sub> úmido	28	7,92	2,59x10 <sup>-11</sup>
CO <sub>2</sub> úmido	180	17,86	2,05x10 <sup>-11</sup>
Água saturada com CO <sub>2</sub>	28	7,01	2,03x10 <sup>-11</sup>
Água saturada com CO <sub>2</sub>	180	16,25	1,69x10 <sup>-11</sup>
Solução salina saturada com CO <sub>2</sub>	28	2,52	2,63x10 <sup>-12</sup>
Solução salina saturada com CO <sub>2</sub>	180	3,54	8,08x10 <sup>-13</sup>

A difusividade calculada para a pasta de cimento, referente aos corpos de prova expostos no meio de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias, é da mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura para a pasta de cimento (sem a presença de rocha), 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s, embora as temperaturas e as pressões reportadas na Tabela 4.3 sejam diferentes das utilizadas neste trabalho. No entanto, para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub> o coeficiente de difusividade foi na ordem de 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s a 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s. Duguid, (2009) encontrou valores para difusividade do CO<sub>2</sub> da ordem de 10<sup>-16</sup> a 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/s envolvendo experimentos com a presença de rocha a uma temperatura de 20°C e 50°C a pressão atmosférica. A mais baixa difusividade observada por Duguid (2009) está provavelmente associada ao longo tempo de ensaio utilizado que teve duração de 365 dias, promovendo assim a precipitação de carbonatos em grande quantidade nos poros da rocha, dificultando a percolação do CO<sub>2</sub> através da rocha para alcançar a pasta de cimento, além do uso de diferentes parâmetros experimentais.

Comparando os resultados com tempos diferentes, 28 e 180 dias, nos meios de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, os valores de difusividade são próximos (Tabela 7.1) indicando que de fato o processo é regido por difusão. Contudo, para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub> obteve-se coeficientes de difusão diferentes para os dois tempos, indicando que a precipitação de carbonato de cálcio nos poros da

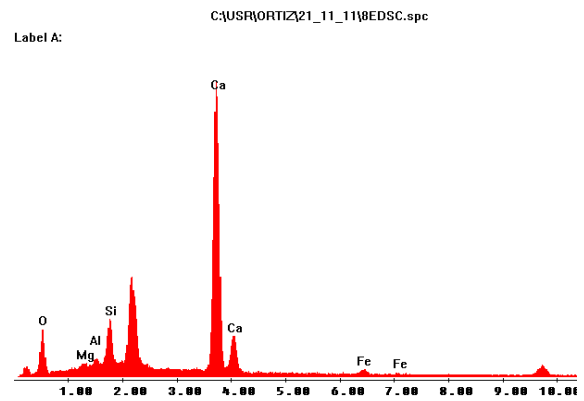
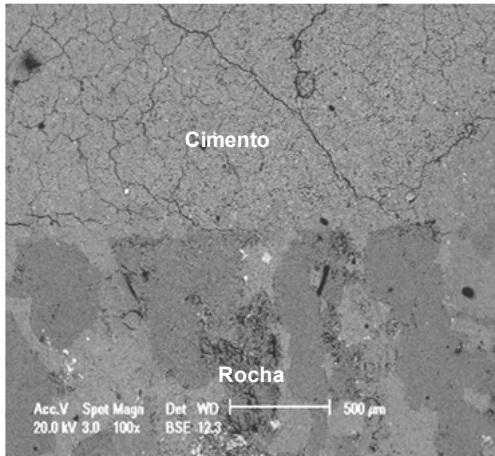
rocha afeta a difusividade com o tempo. Logo, a taxa de difusão decresce com do tempo provavelmente devido ao tamponamento dos poros, tanto da rocha quanto do cimento, dificultando assim a projeção linear da carbonatação para estimar a vida útil dos materiais. Kutchko *et al.* (2007); Strazisar *et al.* (2008) também observaram o efeito do tamponamento dos poros por carbonatos na difusividade.

#### **7.4. Características Microestruturais Próximo à Interface Pasta de Cimento/Rocha**

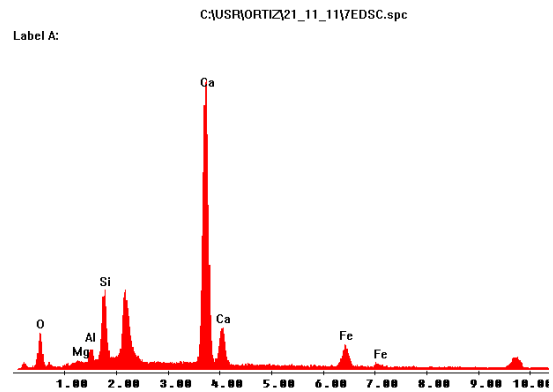
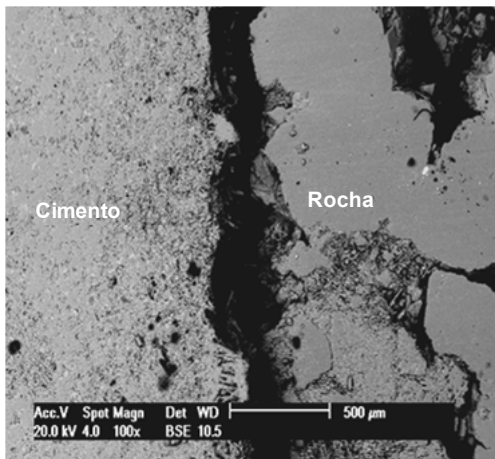
Para análise da região degradada quimicamente, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica e realizados o EDS no sentido longitudinal na interface entre a rocha e a pasta de cimento para os meios de CO<sub>2</sub> úmido, solução salina saturada com CO<sub>2</sub> e água saturada com CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias.

A Figura 7.7 mostra imagens com ampliação de 100x na interface entre a rocha e a pasta de cimento no tempo de 28 dias para os meios de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>. Observa-se que não houve o descolamento da interface rocha/cimento para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. Nota-se também há presença de fissuras induzidas provavelmente no preparo do material (Figura 7.7a). No caso de exposição à solução salina por 28 dias não se apresenta imagem com a rocha porque houve o descolamento completo da rocha do cimento. Pode-se observar nos espectros de EDS a presença de Fe, Al, Ca, Mg, Si e O, que são elementos presentes na composição química do cimento e da rocha. Porém, o pico do Ca é o de maior intensidade, provavelmente devido ao processo de carbonatação. Porém, a presença de Si e O podem estar associados com a formação de sílica (SiO<sub>2</sub>) amorfa, que é um produto da degradação da pasta de cimento conforme já apresentado no item 5.1.3.

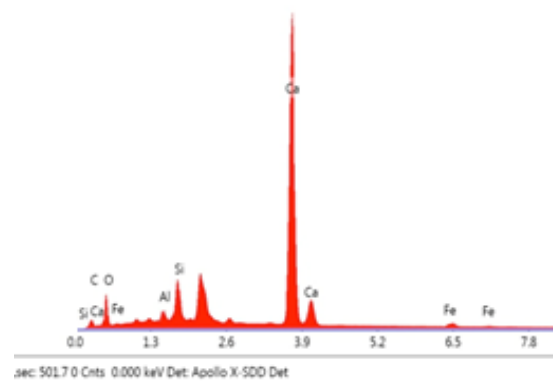
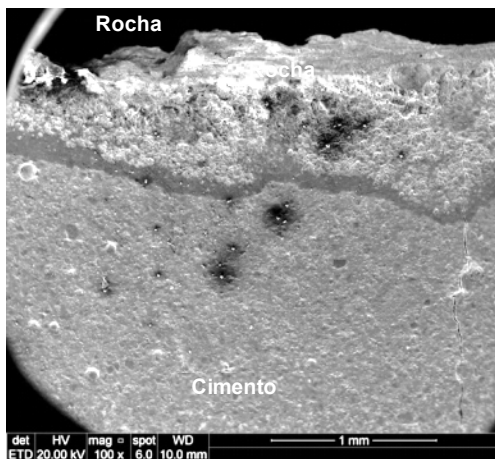
No caso do meio de CO<sub>2</sub> úmido (Figura 7.7a) pode se observar que os poros da rocha estão praticamente todos preenchidos, provavelmente por carbonatos, enquanto que a rocha exposta ao meio de água saturada com CO<sub>2</sub> não.



a)  $\text{CO}_2$  úmido – 28 dias



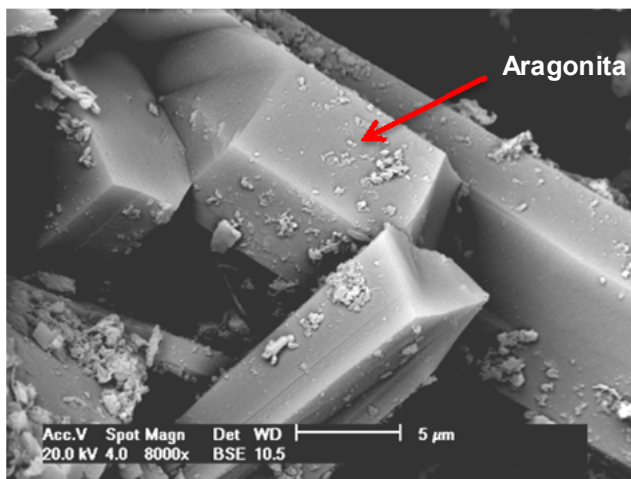
b) Água saturada com  $\text{CO}_2$  – 28 dias



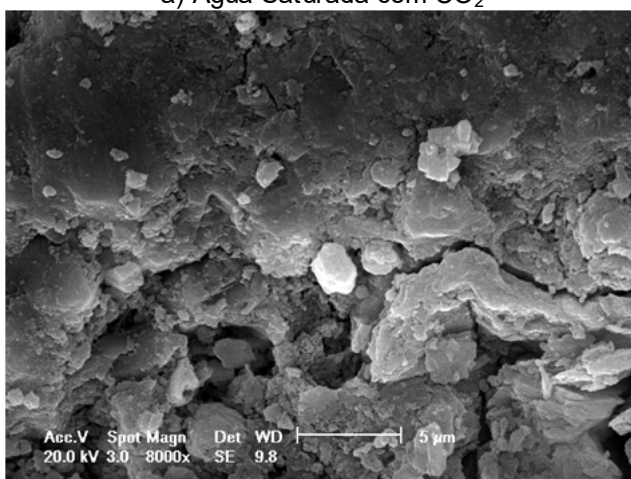
c) Solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  – 28 dias

Figura 7-7 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS, para o caso de exposição em  $\text{CO}_2$  úmido, água saturada com  $\text{CO}_2$  e solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  após 28 dias.

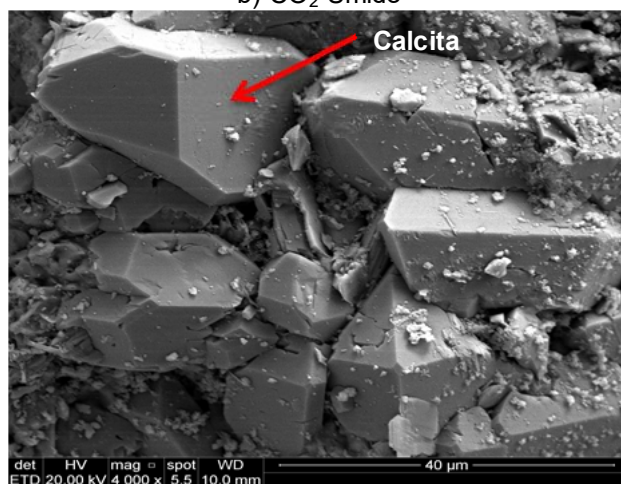
A Figura 7.8 mostra a precipitação de carbonato de cálcio, nas formas de calcita e aragonita, próximo à interface cimento ou rocha.



a) Água Saturada com CO<sub>2</sub>



b) CO<sub>2</sub> Úmido



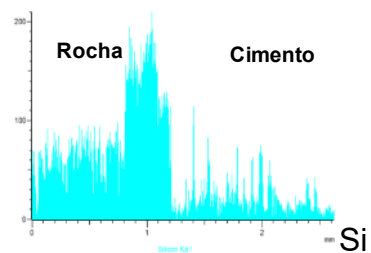
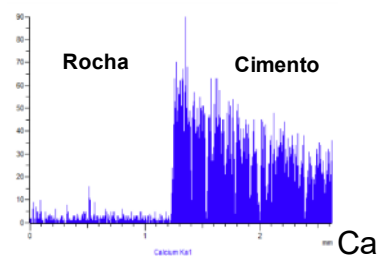
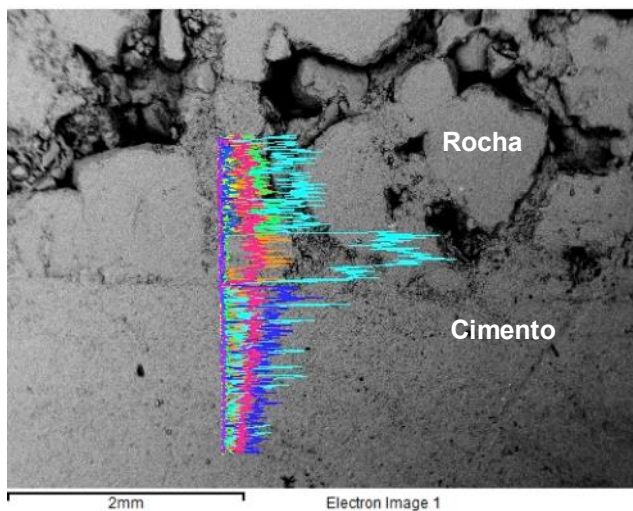
c) Solução Salina Saturada com CO<sub>2</sub>

Figura 7-8- Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação de carbonato de cálcio para o tempo de exposição de 28 dias.



Ao longo do tempo, a precipitação de carbonato de cálcio tende a aumentar, consumindo compostos químicos que compõe a pasta de cimento, inicialmente o hidróxido de cálcio e posteriormente o silicato de cálcio hidratado. Entretanto, por estar constantemente em exposição ao meio ácido, há degradação por meio de bicarbonatação, que envolve a dissolução dos carbonatos anteriormente formados. Essa dissolução promove uma zona de alta porosidade sendo constituída por (SiO<sub>2</sub>) sílica porosa amorfa, que numa aplicação real de campo pode levar à fuga de CO<sub>2</sub> do poço.

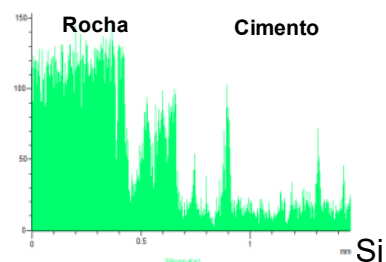
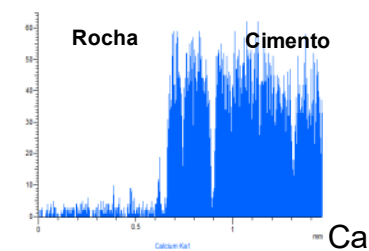
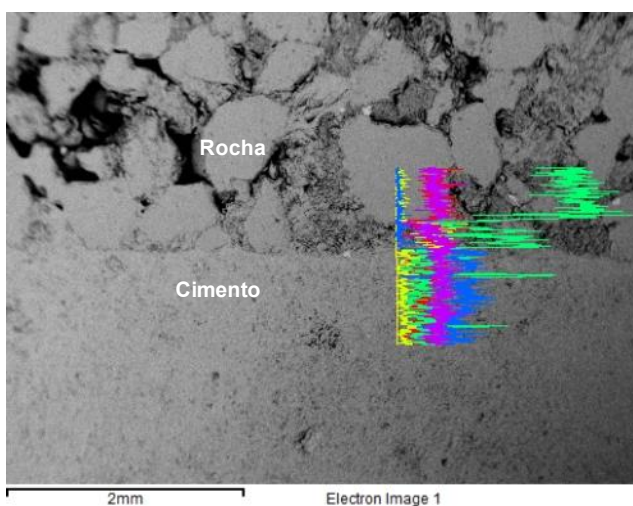
Na Figura 7.9 são apresentadas imagens de MEV evidenciando a alteração química da pasta de cimento após ensaios realizados em 180 dias para os meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, juntamente com o mapeamento elementar por EDS. Pode-se observar que a interface rocha/cimento está bem unida para ambos os meios. Contudo, em comparação com 28 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, nota-se que enquanto para 28 dias os poros da rocha estavam preenchidos com carbonato, para 180 dias já há novamente a presença de porosidade na rocha, o que pode ser um indicativo da dissolução dos carbonatos formados nos estágios mais iniciais do processo. O mapeamento por EDS mostra um incremento no teor de Ca à medida que se avança da rocha para o cimento e uma redução no teor de Si.



Rosa: Au

Laranja: O

a)  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido



Rosa: Au

Amarelo: Al

b) Água saturada com  $\text{CO}_2$

Figura 7-9 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS, para o caso de exposição em  $\text{CO}_2$  úmido, água saturada com  $\text{CO}_2$  e solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  após 180 dias.

A Figura 7.10 mostra imagens de MEV de um vazio da pasta de cimento próximo da interface cimento/rocha com carbonato de cálcio precipitado dentro do vazio (na forma de aragonita) para o caso de exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> após 180 dias, indicando que o CO<sub>2</sub> migrou através dos poros da rocha.

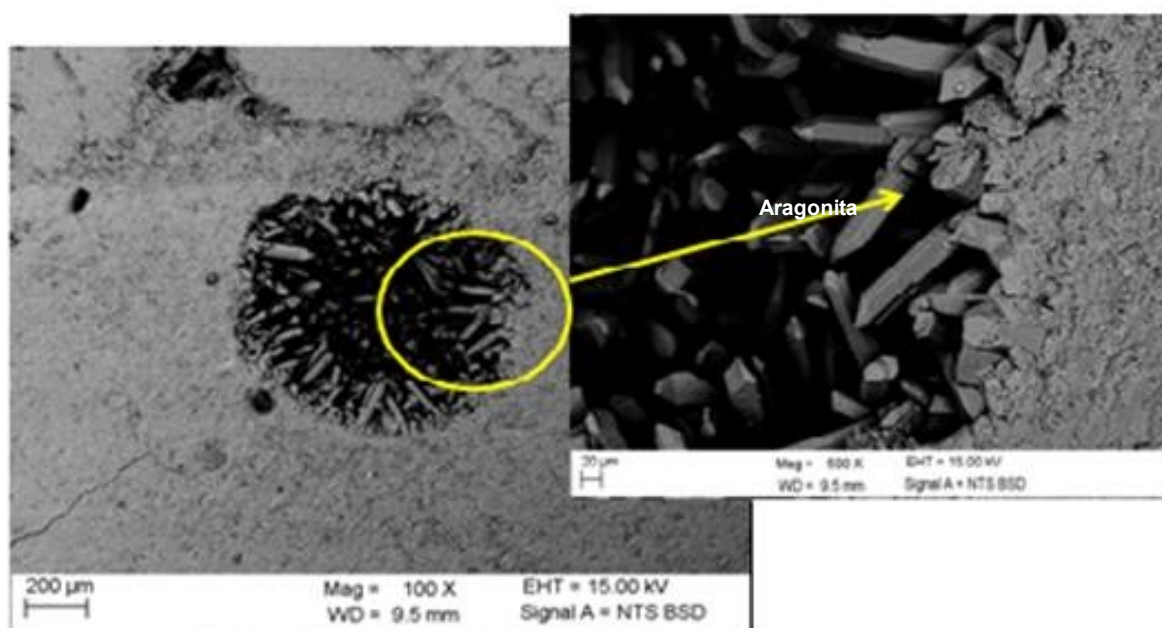
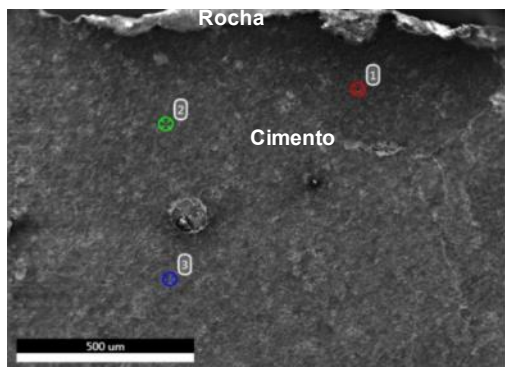


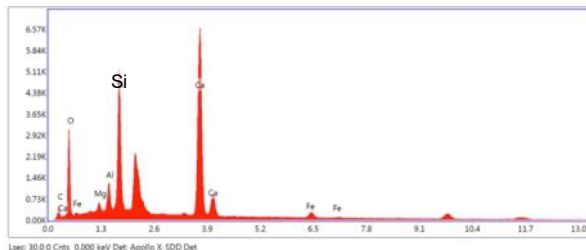
Figura 7-10 - Imagens de MEV de um vazio da pasta de cimento próximo da interface cimento/rocha com carbonato de cálcio precipitado dentro do vazio (na forma de aragonita) para o caso de exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> após 180 dias.

As Figuras 7.11 a 7.14 mostram imagens de MEV da pasta de cimento para os 3 meios diferentes (água saturada com CO<sub>2</sub>, solução salina saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> úmido) para o tempo de exposição de 180 dias e também os respectivos EDS. Nos espectros de EDS também se observa a presença de Fe, Al, Mg, Si e O, que são elementos presentes na composição química do cimento e da rocha, assim como foi observado para o tempo de 28 dias.

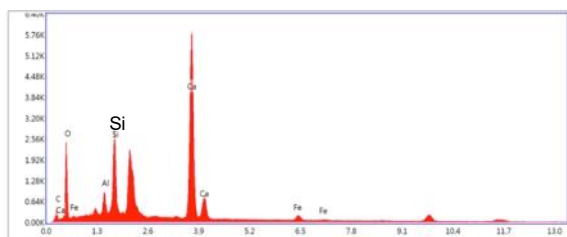
A Figura 7.15 mostra imagens de MEV da pasta de cimento da região próxima da interface cimento/rocha, ilustrando a formação de cristais de carbonato de cálcio para amostras expostas ao CO<sub>2</sub> por 180 dias.



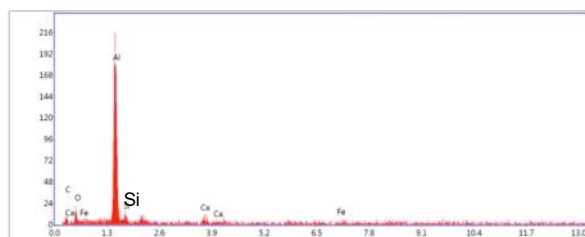
Água saturada com CO<sub>2</sub> – 180 dias



EDS ponto 1 - ⊙

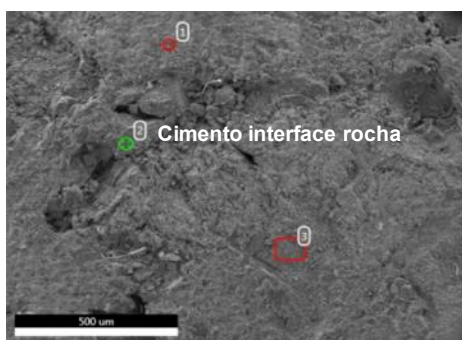


EDS ponto 2 - ⊙

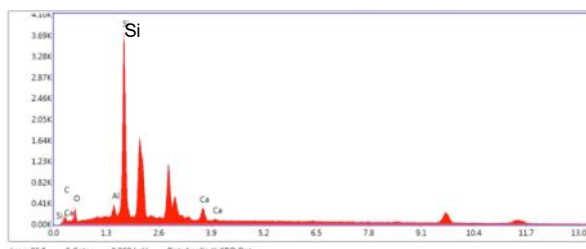


EDS ponto 3 - ⊙

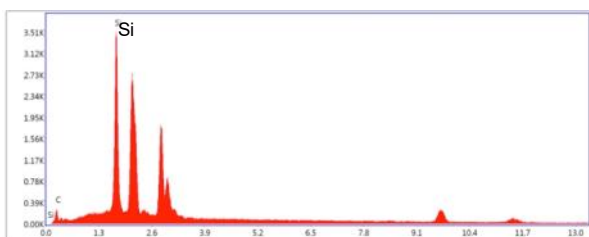
Figura 7-11 – Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> a 180 dias.



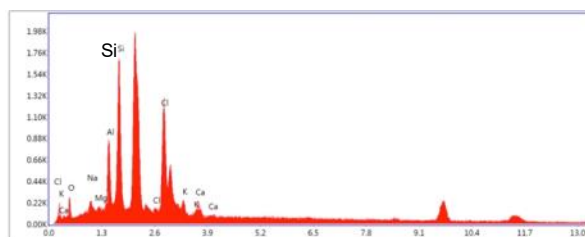
CO<sub>2</sub> úmido – 180 dias



EDS ponto 1 - ⊙

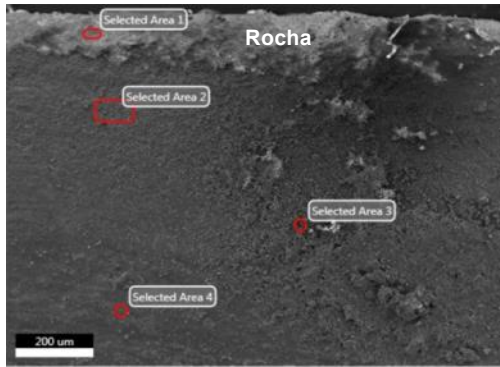


EDS ponto 2 - ⊙

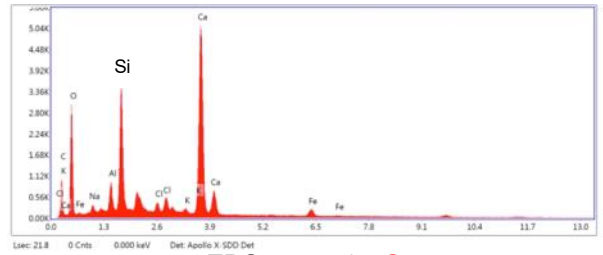


EDS ponto 3 - ⊙

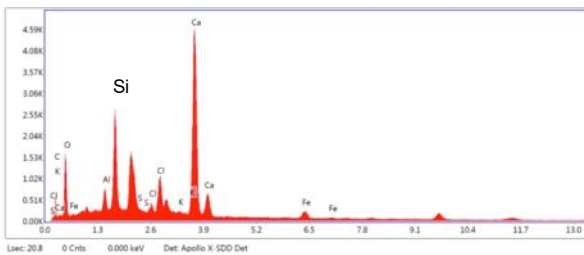
Figura 7-12- Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em CO<sub>2</sub> úmido a 180 dias.



Solução salina saturada com CO<sub>2</sub> – 180 dias

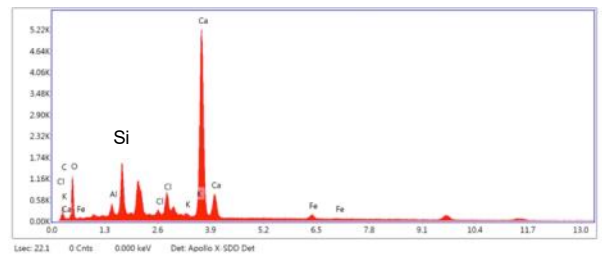


EDS ponto 1 - ①

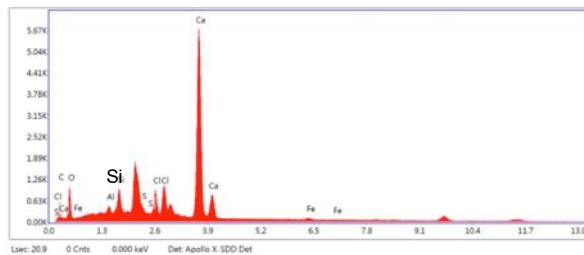


ponto 2 - ①

EDS

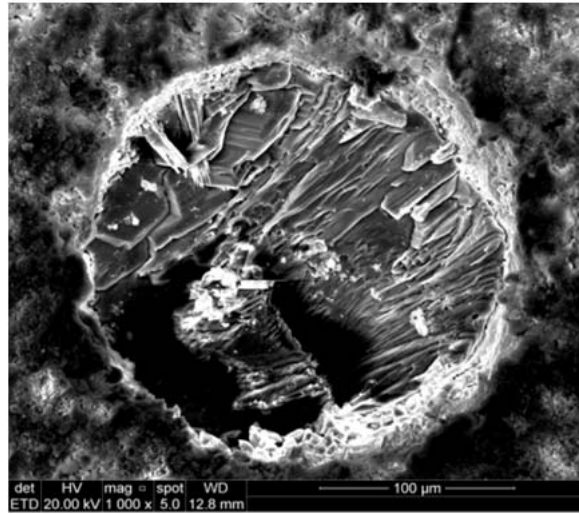


EDS ponto 3 - ①

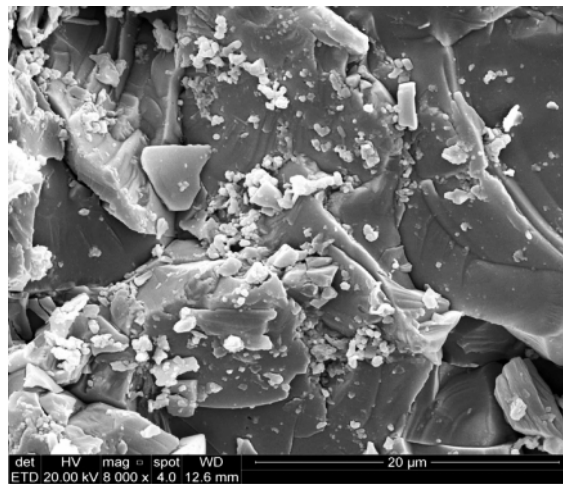


ponto 4 - ①

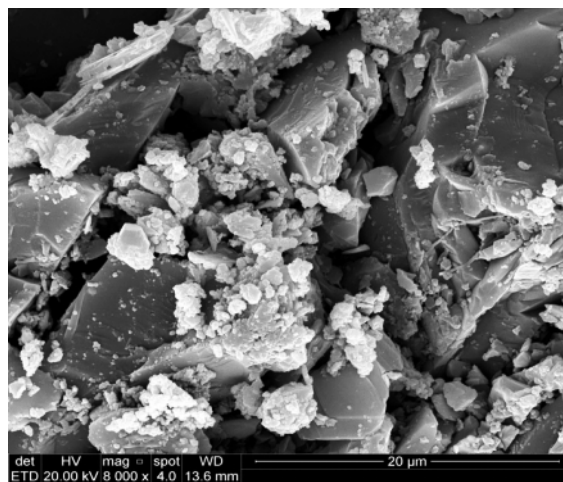
Figura 7-13- Imagem de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em solução salina saturada com CO<sub>2</sub> a 180 dias.



(a) Água Saturada com CO<sub>2</sub>



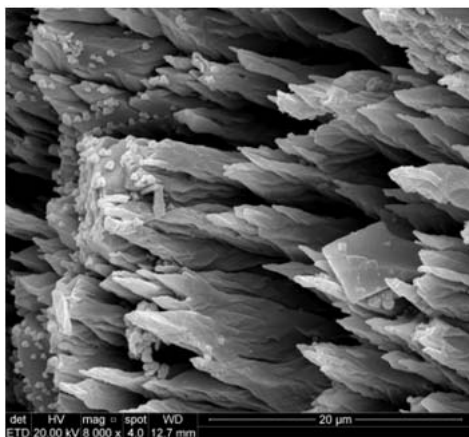
(b) CO<sub>2</sub> Úmido



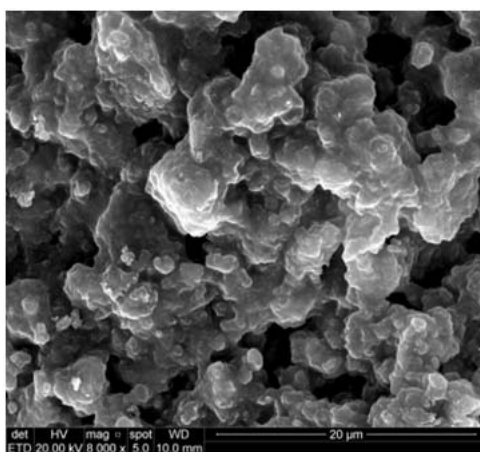
(c) Solução Salina Saturada com CO<sub>2</sub>

Figura 7-14 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação de cristais de carbonato de cálcio para o tempo de 180 dias.

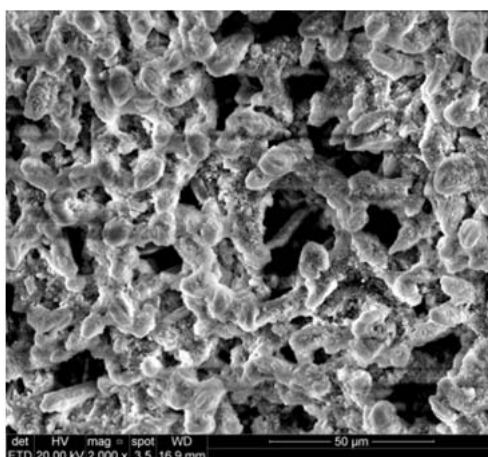
A Figura 7.15 mostra para cada meio estudado, para os tempos de 28 e 180 dias, a formação de cristais na pasta de cimento, próximo à interface com a rocha, com morfologias diferentes.



(a) CO<sub>2</sub> Úmido – 180 dias



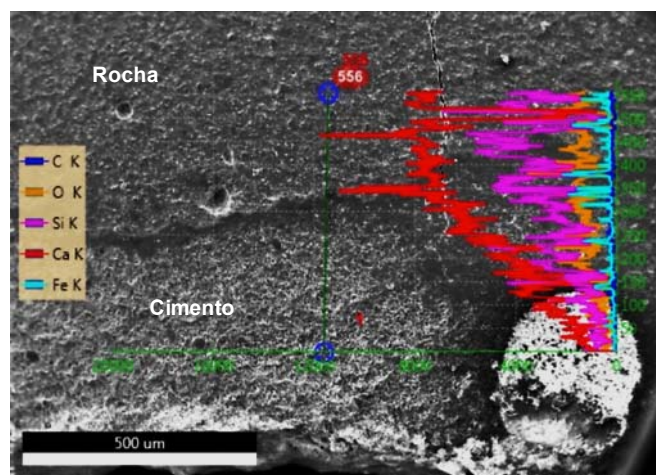
(b) Solução Salina Saturada com CO<sub>2</sub> – 180 dias



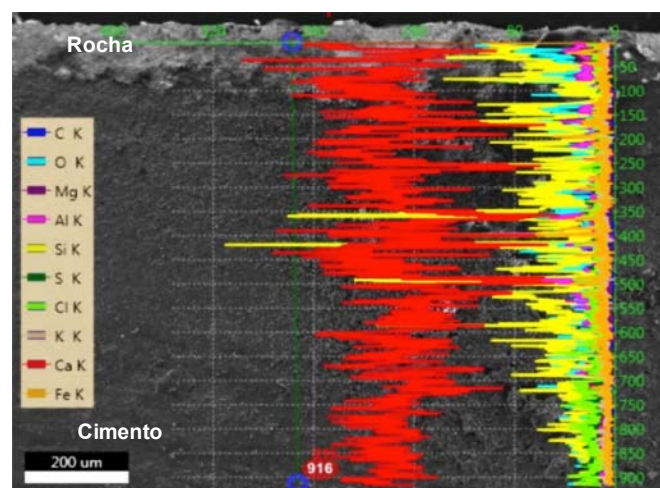
(c) Solução Salina Saturada com CO<sub>2</sub> 28 dias

Figura 7-15 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha da formação para o tempo de 28 e 180 dias.

Para analisar a profundidade da degradação em função do tempo e precipitação de carbonato de cálcio e outros elementos produto da degradação, foi realizado o mapeamento por EDS das amostras no sentido longitudinal, iniciando na interface da rocha / pasta de cimento e varrendo em direção ao centro da amostra. Para a amostra de 28 dias em solução salina saturada com  $\text{CO}_2$ , conforme Figura 7.16(a), o mapeamento realizado no (EDS) indica a precipitação de carbonato de cálcio. Entretanto, para o corpo de prova no mesmo meio, porém para um tempo mais longo (180 dias) ocorreu precipitação de carbonato de cálcio em maior quantidade (Figura 7.16b).



(a) Solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  – 28 dias



(b) Solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  – 180 dias

Figura 7-16 - Imagens de MEV e mapeamento em linha por EDS da profundidade da alteração química da amostra em solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  para o tempo de 28 e 180 dias.



A Figura 7.17a mostra o mapeamento de EDS em linha, realizado a partir da rocha próxima à interface com o cimento para o corpo de prova exposto à solução salina saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 28 dias. A figura 17b mostra o mapeamento por EDS da imagen da rocha. Verifica-se que provavelmente não houve tempo suficiente devido ao curto tempo de ensaio para ocorrer a precipitação de carbonato de cálcio significativa para promover o tamponamento dos poros da rocha.

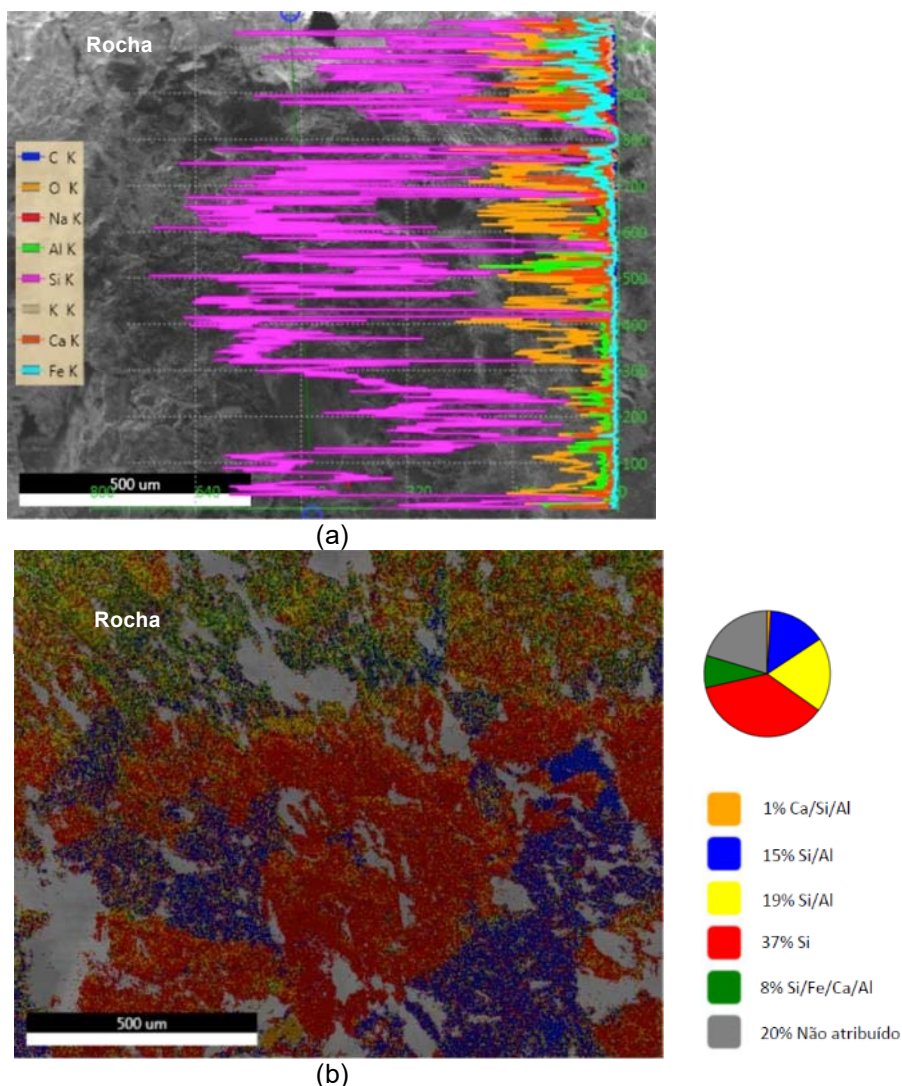


Figura 7-17 - Imagens de MEV e mapeamento por EDS da alteração química da rocha próximo à interface pasta de cimento quando exposta à solução salina saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 28 dias.

O pH da solução para o corpo de prova submetido à solução salina saturada com CO<sub>2</sub> a 180 dias foi de 6,64, medido logo após a abertura do reator com um pHmetro. O pH alcalino em contato com o CO<sub>2</sub> ácido pode influenciar na solubilidade das fases e, se o Ca(OH)<sub>2</sub> é totalmente consumido, o carbonato de cálcio se dissocia

formando bicarbonato de cálcio (Scherer *et al.*, 2005) e, como o sistema não tem como manter o pH elevado, os componentes se dissociam em forma de sílica amorfa.

A Figura 7.18 mostra o mapeamento por EDS em linha da amostra da pasta de cimento próxima à interface com a rocha após exposição ao meio de água saturada com CO<sub>2</sub> por 180 dias. Pode-se observar o mais alto teor de cálcio e silício próximo à interface com a rocha, indicando que o CO<sub>2</sub> migrou através dos poros da rocha e carbonatou o cimento.

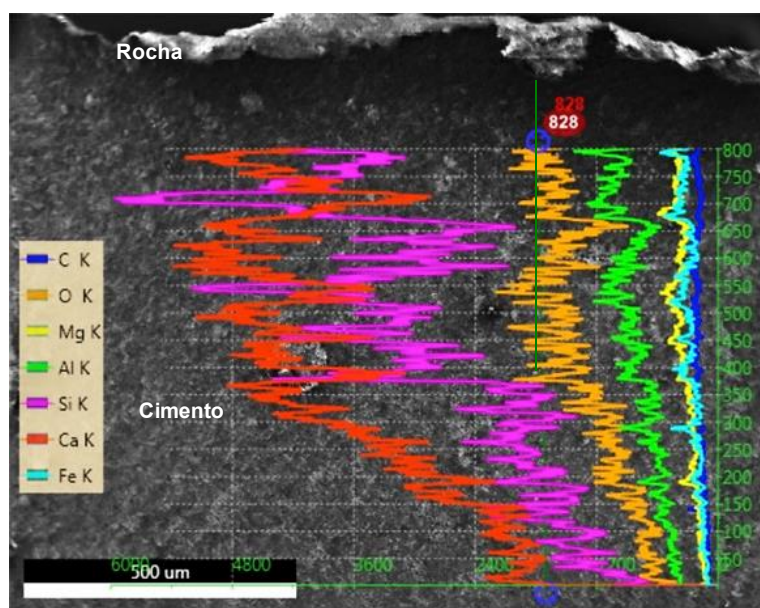
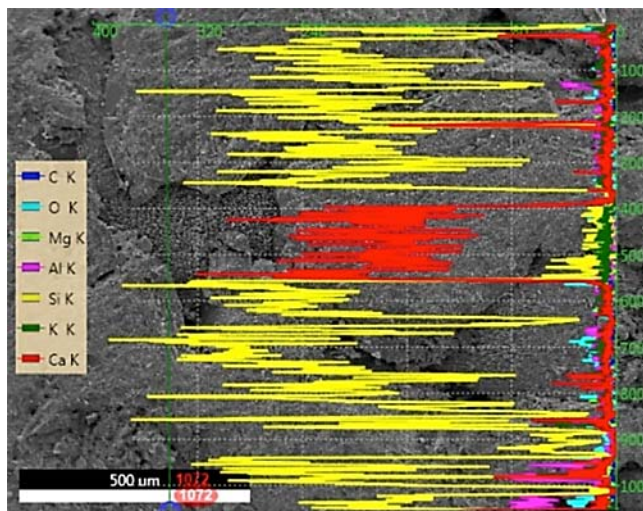


Figura 7-18 - Imagem de MEV e mapeamento em linha por EDS da da alteração química da amostra de cimento em água saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.

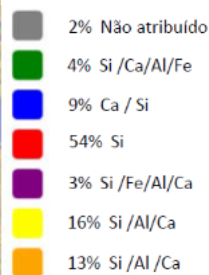
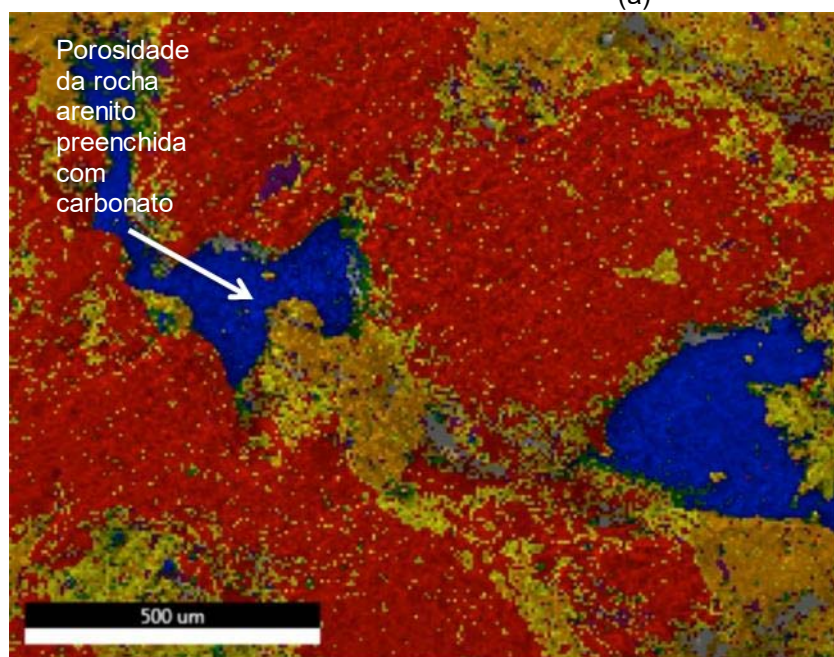
Analizando o mapeamento por EDS em linha do elemento Ca nos corpos de prova expostos ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido por 180 dias (Figura 7.19a), verificou-se que houve precipitação de carbonato de cálcio nos poros da rocha, linha em vermelho. As micrografias da rocha juntamente com o mapeamento (Figura 19) evidencia melhor porosidade, espectro em vermelho há precipitação de carbonato de cálcio, observou esse comportamento também com os estudos realizados por Saeko Mito, 2015 e Duguid, 2011.

No mapeamento de EDS na imagem de MEV (Figura 7.19), realizado na rocha próxima à interface com o cimento, para o corpo de prova submetido ao CO<sub>2</sub> úmido por 180 dias, foi relacionado elementos químicos por cores onde se observa que

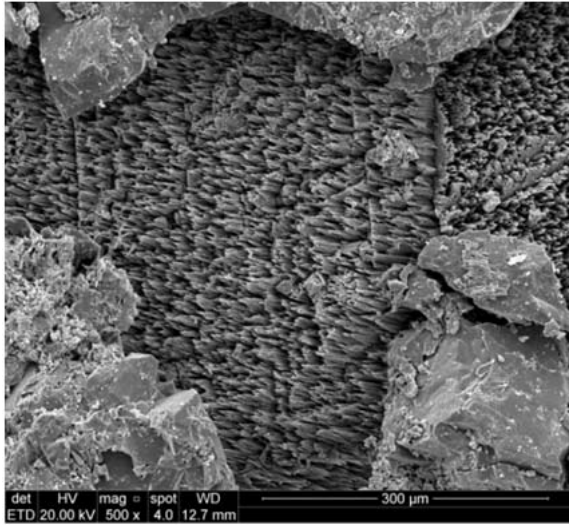
nos póros da rocha precipitou carbonato de cálcio. Pode-se constatar analisando (Figura 7.19) a área azul, onde foi realizada microscopia com aumento de 500x (figura 7.20b) e 4000x (Figura 7.20c).



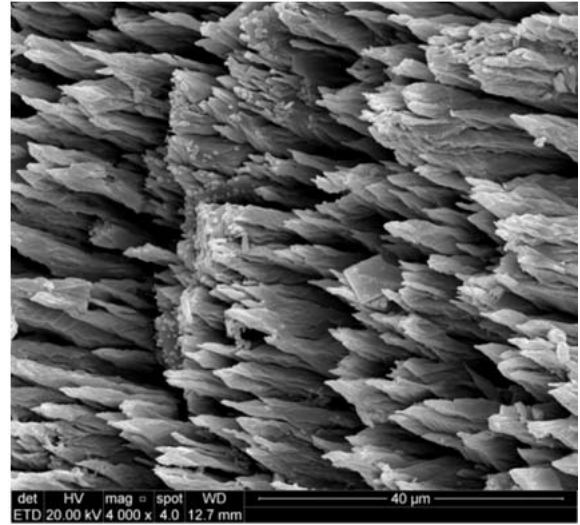
(a)



(b)



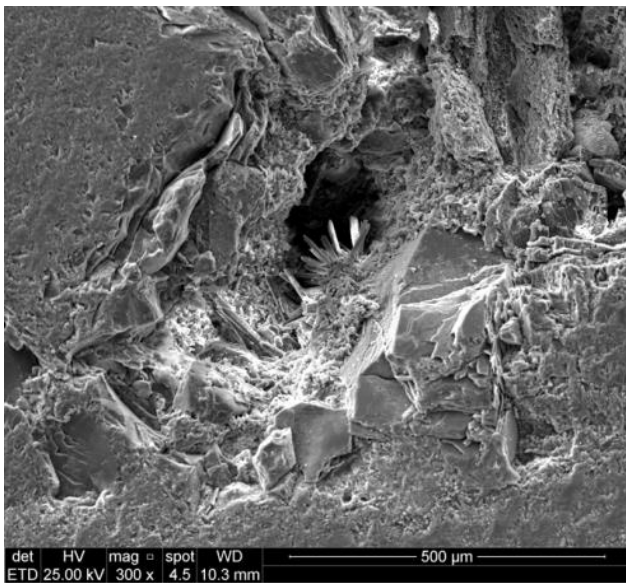
(c)



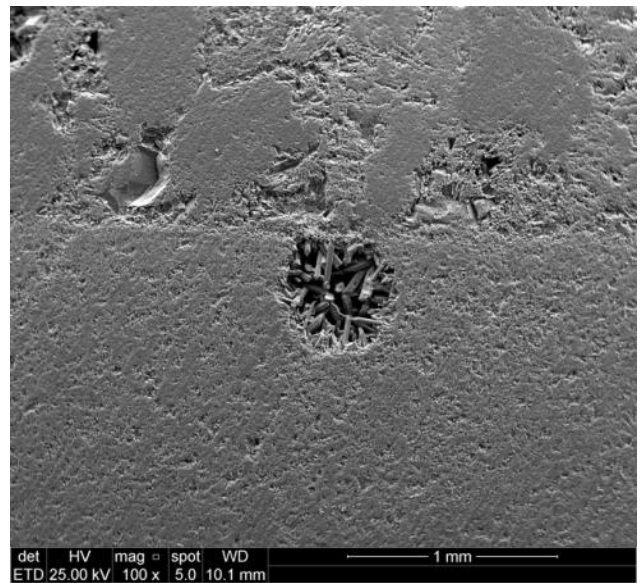
(d)

Figura 7-19 - Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em CO<sub>2</sub> úmido para o tempo de 180 dias.

Para água saturada com CO<sub>2</sub> para um tempo 180 dias (Figura 7.21, 7.22), na interface rocha / cimento há visível precipitação de carbonatos de cálcio em forma da aragonita tanto na porosidade da rocha como na falha de cimentação.



(a)



(b)

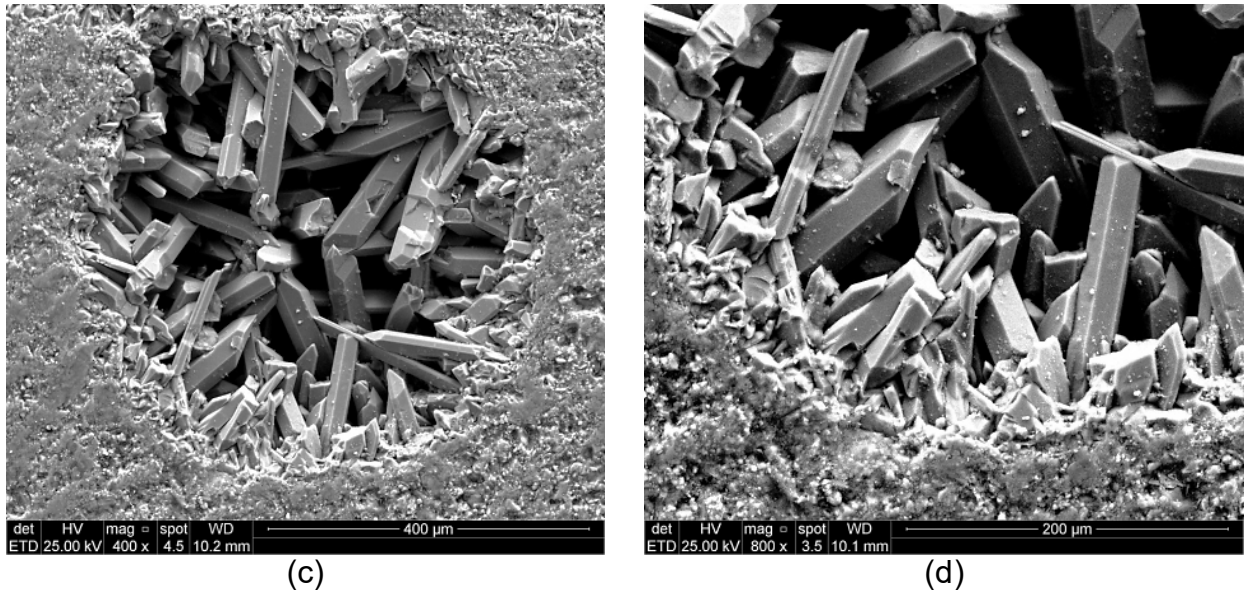


Figura 7-20 - Imagens da precipitação de carbonato de cálcio na porosidade da rocha (a) e na falha de cimentação pasta de cimento (b) próximo as interfaces em água saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.

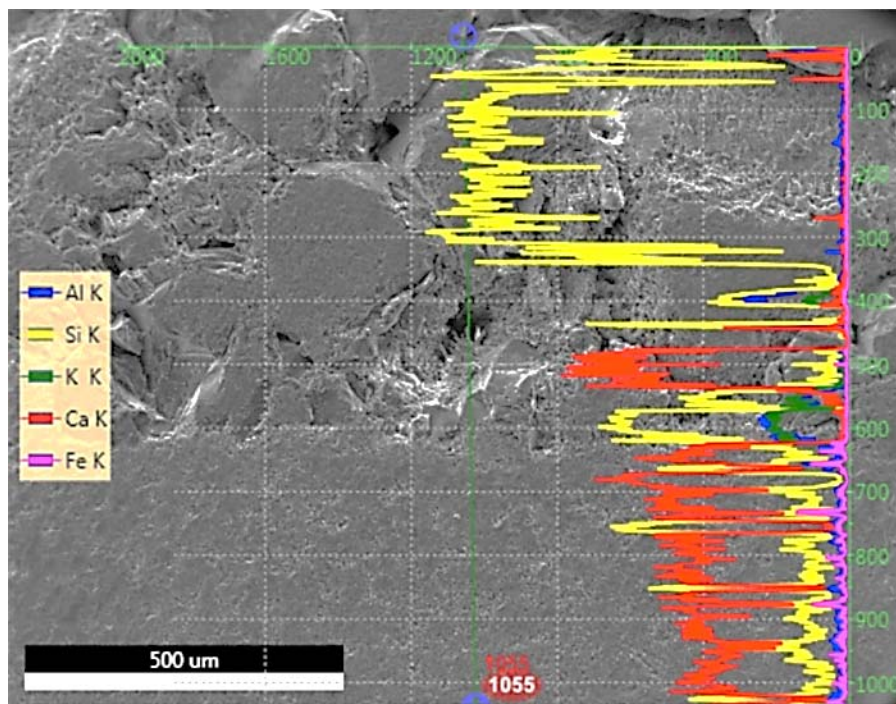


Figura 7-21 - Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em água saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.

O mapeamento realizado para corpo de prova submetido a água saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 180 dias com interface rocha cimento apresenta picos em vermelho, espectro, (Figura 7.23) de precipitação de carbonato de cálcio. A linha de

escaneamento passou exatamente no poro da rocha (Figura 7.21a) e na falha de cimentação (Figura 7.21b). Observa-se ainda que os picos do espectro,  $\text{CaCO}_3$  diminuem lentamente conforme dirige-se para o centro da amostra. Entretanto a análise por EDS (Figura 7.27 e 7.25) exatamente na porosidade da rocha e na falha de cimentação apresenta pico de maior intensidade de cálcio.

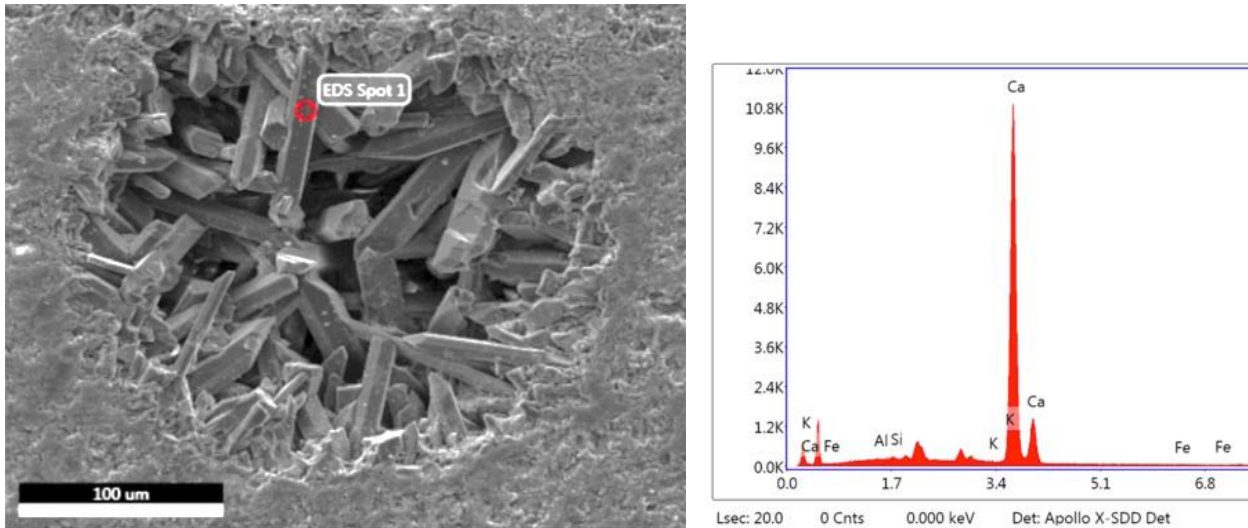


Figura 7-22 - Imagens de MEV da pasta de cimento próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com  $\text{CO}_2$  para o tempo de 180 dias.

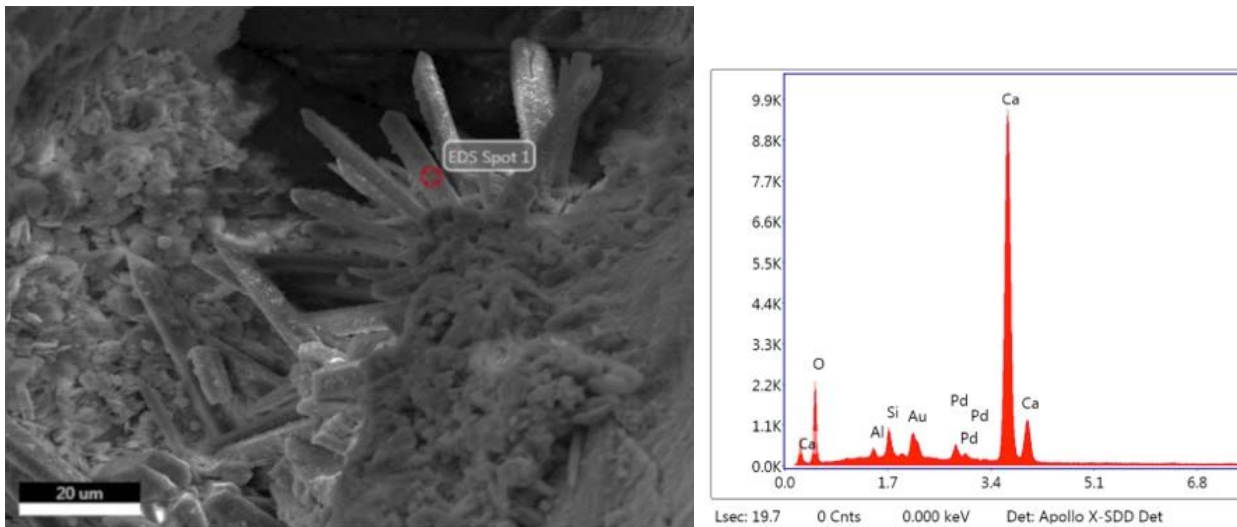


Figura 7-23 - Imagens de MEV da rocha próximas da interface cimento/rocha e EDS para o caso de exposição em água saturada com  $\text{CO}_2$  para o tempo de 180 dias.

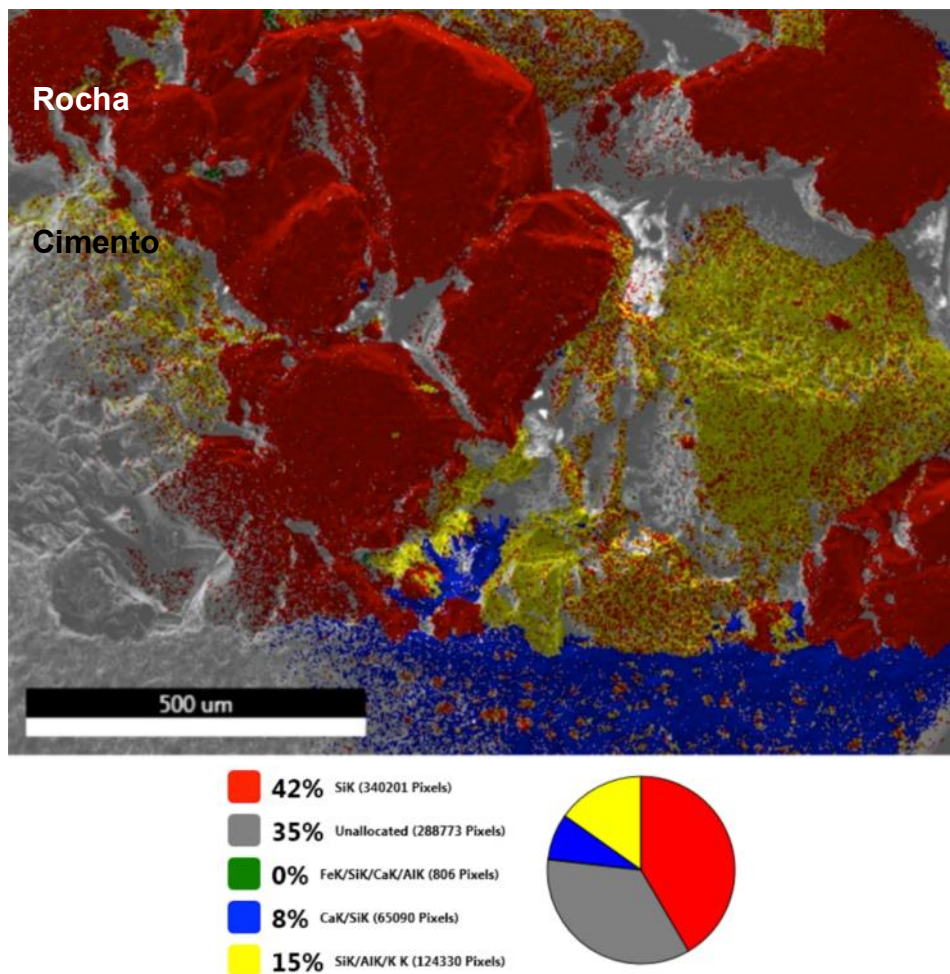


Figura 7-24 - Mapeamento da alteração química da rocha interface pasta de cimento em água saturada com CO<sub>2</sub> para o tempo de 180 dias.

### 7.5. Análise por DRX: Consumo de Fases do Cimento e Precipitação de Fases nas Interfaces Pasta de Cimento / Rocha e Poros da Rocha

O DRX foi realizado para analisar as fases da pasta de cimento e da rocha antes e após os ensaios de degradação realizados a temperatura de 70°C e a pressão de 15MPa em CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias. As amostras foram retiradas da pasta de cimento próximo à interface com a rocha e também da rocha.

### 7.5.1. DRX do Cimento Antes e Após Exposição ao CO<sub>2</sub>

Para fins comparativos, a Figura 7.25 apresenta o difratograma da pasta de cimento antes dos ensaios de degradação. Observa-se que os picos característicos do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e da Portlandita (P), sendo eles os principais produtos de hidratação do cimento Portland classe G.

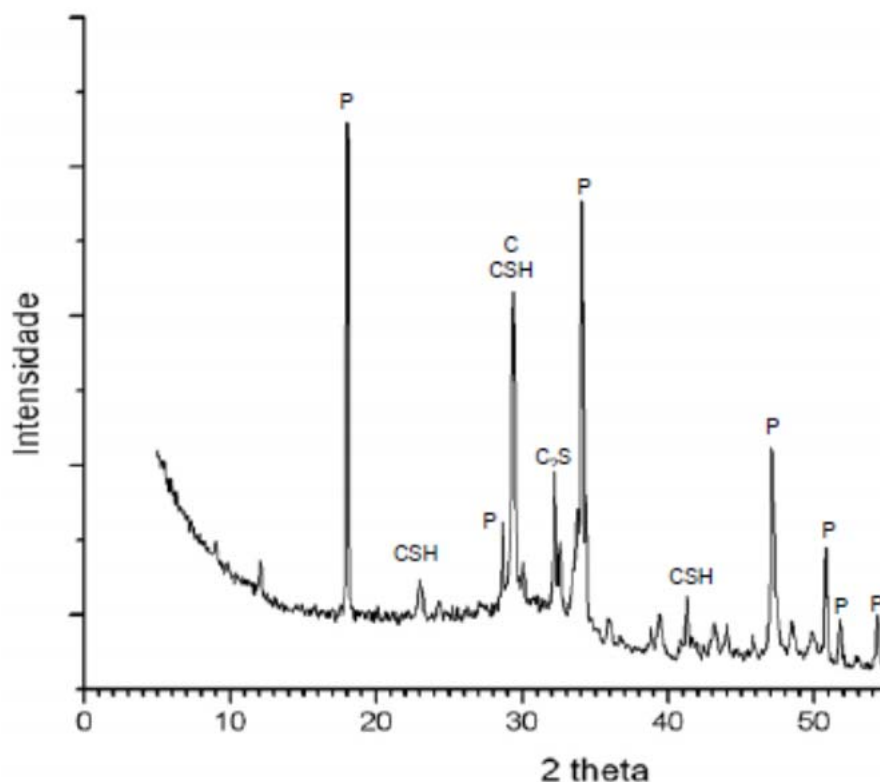


Figura 7-25 - Difratograma do cimento classe G antes de ser exposto ao CO<sub>2</sub>. P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita, C<sub>2</sub>S= Silicato Dicálcico (Ortiz, 2012).

As Figuras 7.26, 7.27 e 7.28 mostram os difratogramas da pasta de cimento de amostras retiradas próximo à interface com a rocha, as quais foram expostas em água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> por 28 dias.

O difratograma das amostras em forma de pó não apresentam os picos característicos de mais alta intensidade de Silicato de Cálcio Hidratado (29,5°) e da Portlandita (18°, 34°), indicando que estas fases foram consumidas pelo ataque ácido promovido pelo CO<sub>2</sub> dissolvido na água, promovendo a precipitação de carbonato de



cálcio principalmente nas formas de calcita e aragonita. A precipitação de carbonatos na pasta de cimento também foi evidenciada nas imagens de MEV/FEG.

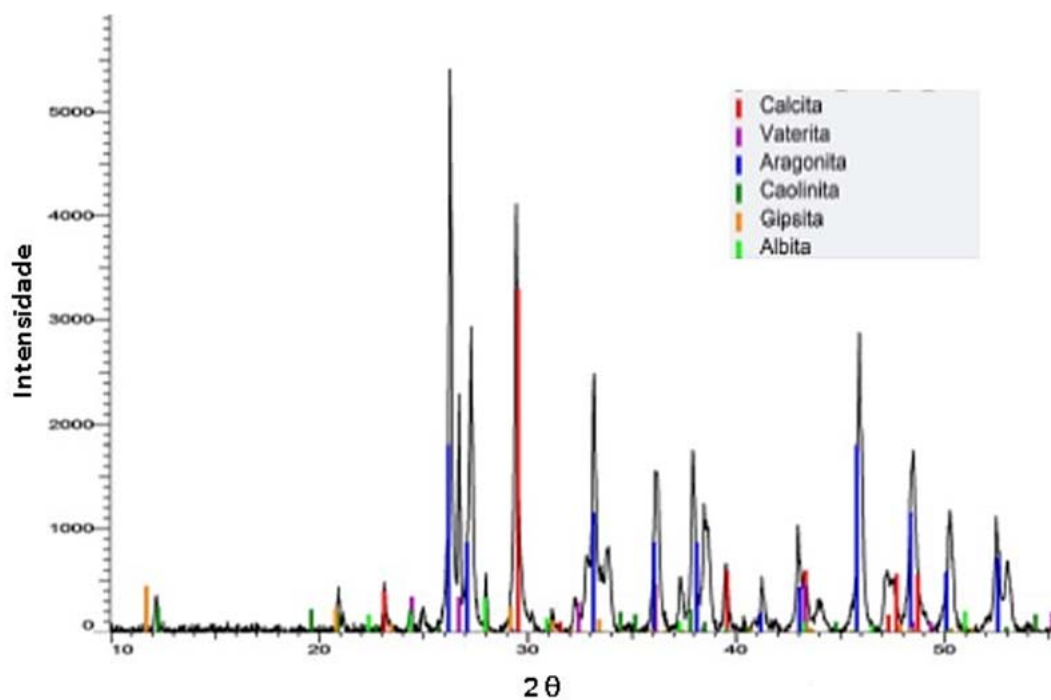


Figura 7-26 - Difratograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> úmido.

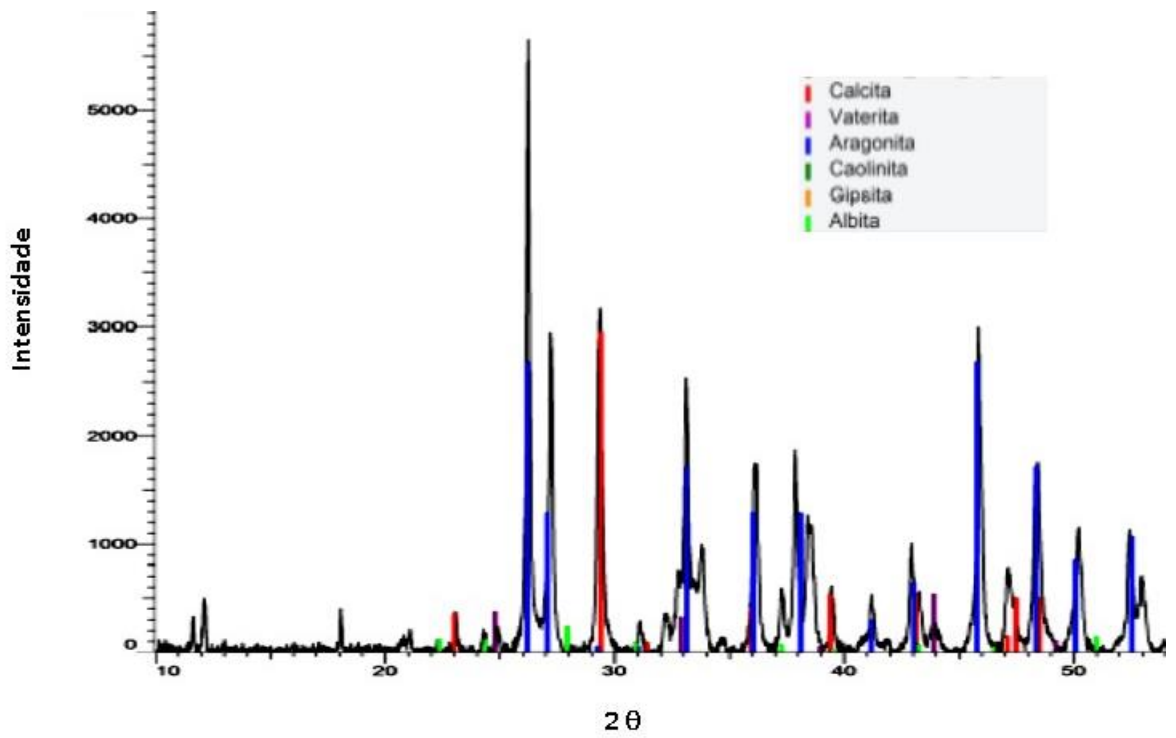


Figura 7-27 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

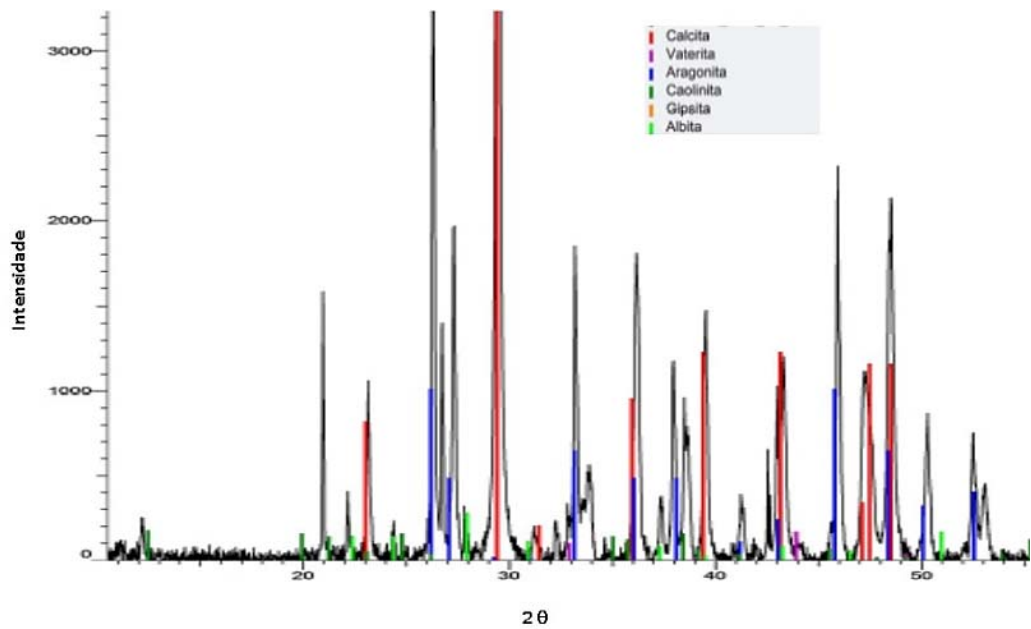


Figura 7-28 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 28 dias de exposição em solução salina saturada com  $\text{CO}_2$ .

Os difratogramas da pasta de cimento próxima à interface com rocha e exposta à água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> por 180 dias (Figuras 7.29, 7.30 e 7.31) apresentaram também picos significativos de carbonatos nas formas de calcita e aragonita, picos estes de intensidade maior que as amostra submetidas ao mesmo meio, mas num tempo de 28 dias. Esse aumento na intensidade caracteriza que houve um aumento na precipitação desses cristais de CaCO<sub>3</sub>.

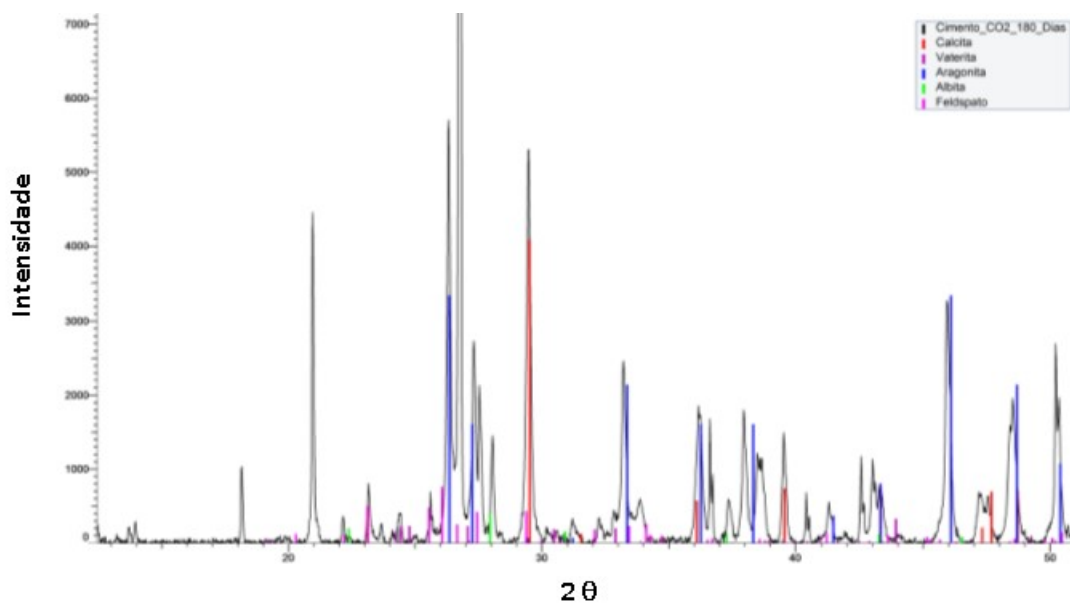


Figura 7-29 - Difratograma do cimento com interface rocha depois de 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> úmido.

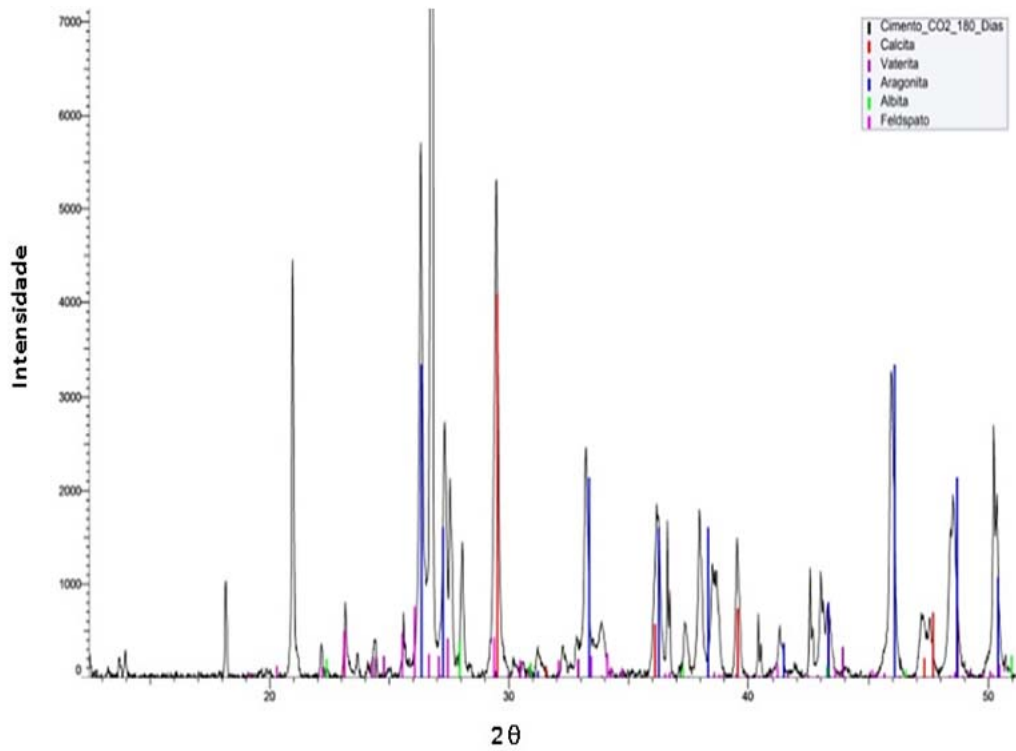


Figura 7-30 - Difratoograma do cimento com interface rocha após 180 dias de exposição em água saturada com CO<sub>2</sub>.

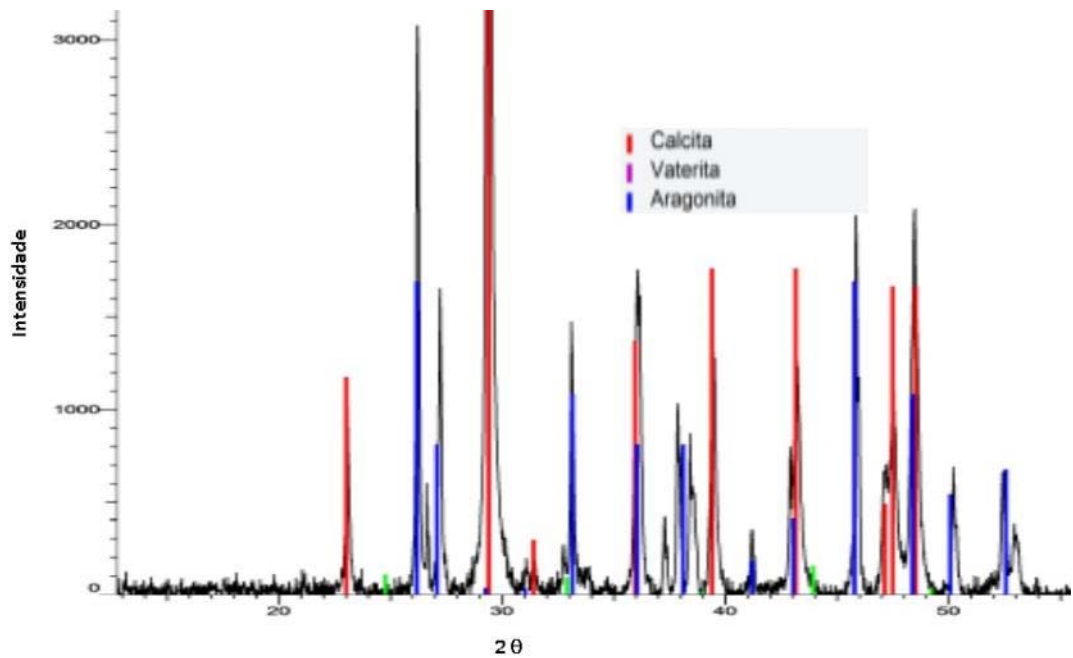


Figura 7-31 - Difratoograma do cimento com interface rocha depois de 180 dias em solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

### 7.5.1. DRX da Rocha Arenito Antes e Após Exposição ao CO<sub>2</sub>

A Figura 7.32 apresenta a análise da mineralogia característica da rocha arenito da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná) utilizada, antes da exposição da rocha ao CO<sub>2</sub>, mostrando a presença de quartzo, feldspato K, albita, entre outros minerais.

A análise da rocha após exposição à água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> por 28 dias (Figura 7.33, 7.34 e 7.35) apresenta picos em vermelho de quartzo que é característico da rocha. A precipitação de carbonato de cálcio na forma de calcita pode ser observada no espectro na cor azul, apresentando para as amostras submetidas ao CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> com intensidade do espectro em 1000 diferentes para a amostra submetida à solução salina saturada com CO<sub>2</sub> cuja intensidade é o dobro, 2000. Estes resultados indicam que mesmo em curto tempo de ensaio, 28 dias, a precipitação de carbonato de cálcio na forma de calcita ocorre nos poros da rocha, podendo dificultar a percolação do CO<sub>2</sub> até a pasta de cimento.

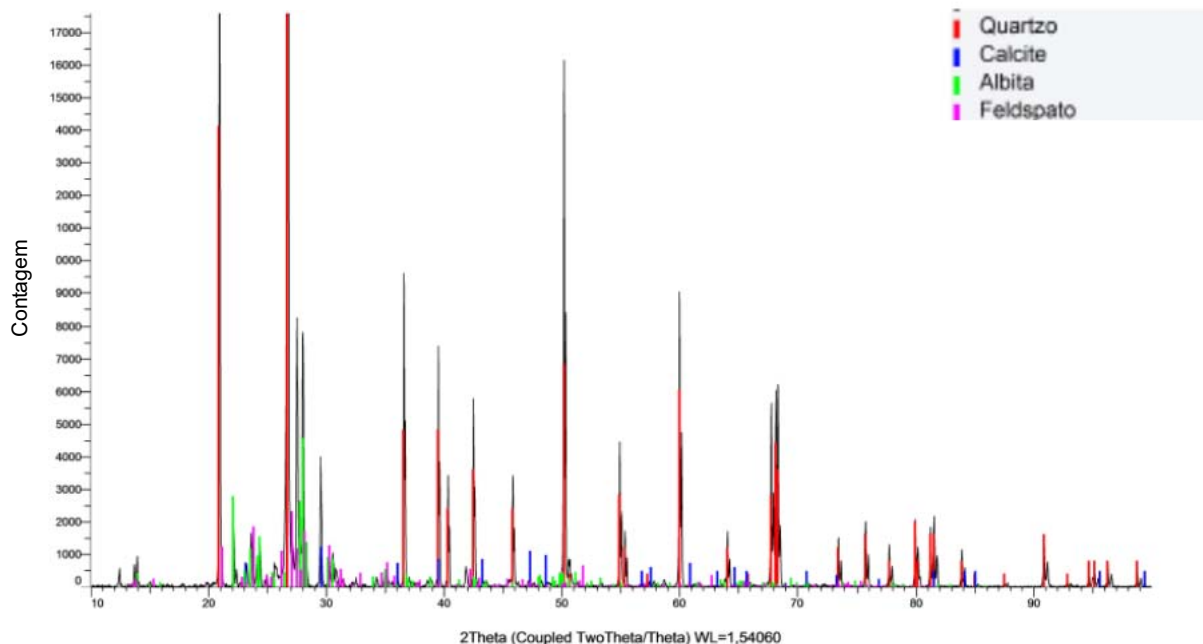


Figura 7-32 – Difratograma da rocha arenito da bacia do Paraná sem ataque.

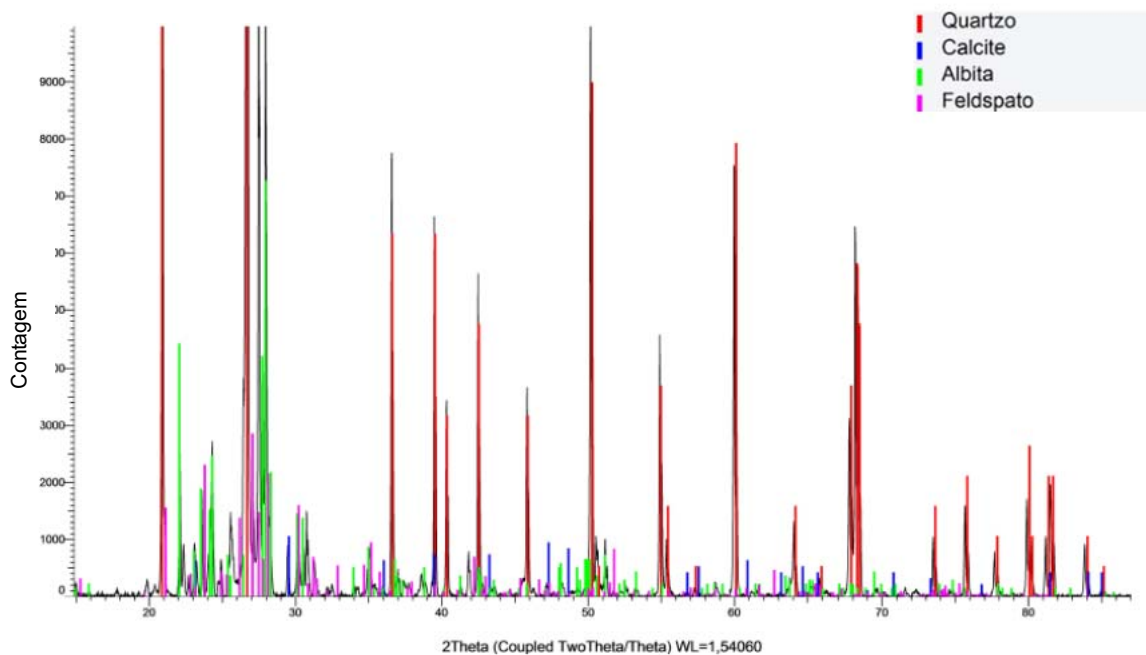


Figura 7-33 - Difratoograma da rocha após 28 dias de exposição em água saturada com CO<sub>2</sub>.

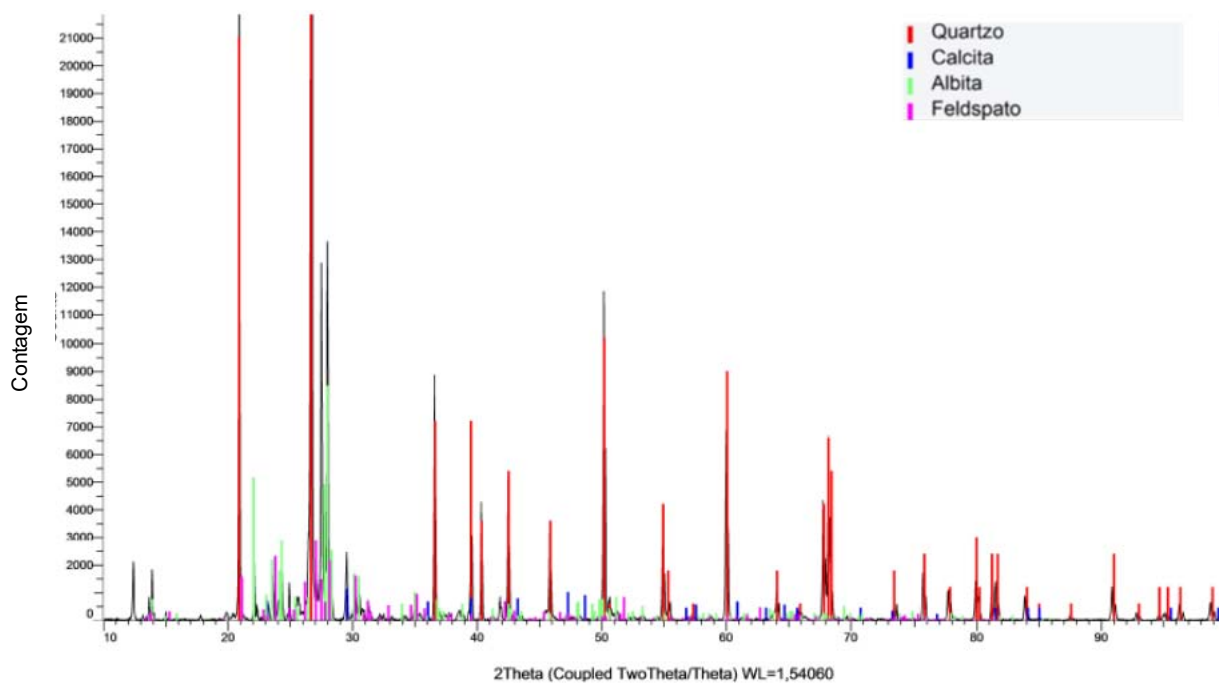


Figura 7-34 - Difratoograma da rocha após 28 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> úmido.

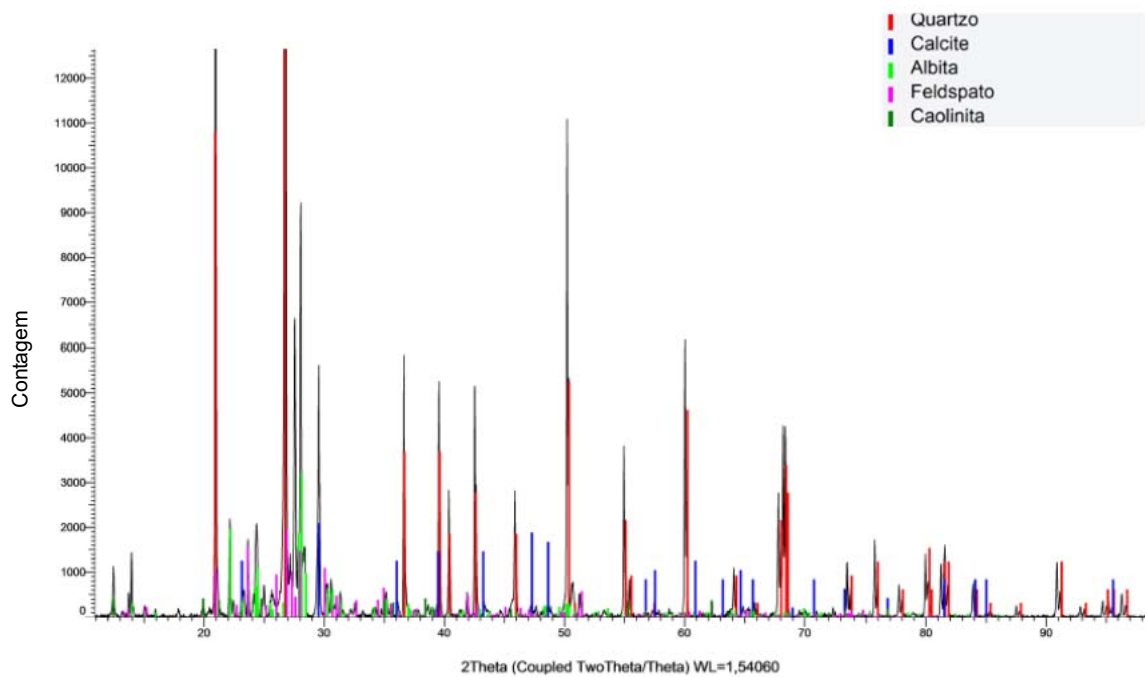


Figura 7-35 - Difratoograma da rocha após 28 dias em solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

Para a rocha exposta à água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> por 180 dias (Figuras 7.36, 7.37 e 7.38) a formação de carbonato de cálcio foi maior comparada com as amostras submetidas a um tempo menor, 28 dias, pois os picos da calcita, em azul, para os três meios estudados, apresentam intensidade maior indicando uma maior precipitação de carbonato de cálcio. A maior precipitação de CaCO<sub>3</sub> é muito importante para preservar a integridade do poço, uma vez que gera uma barreira nos poros da rocha (Figura 7.22a) dificultando a percolação do CO<sub>2</sub> até a pasta de cimento, aumentando assim a vida útil do poço. Por outro lado, o tamponamento dos póros da rocha devido a precipitação de carbonato de cálcio não é favorável para a indústria petrolífera, pois diminui a capacidade de armazenamento e diminui a permeabilidade do óleo reduzindo a extração.

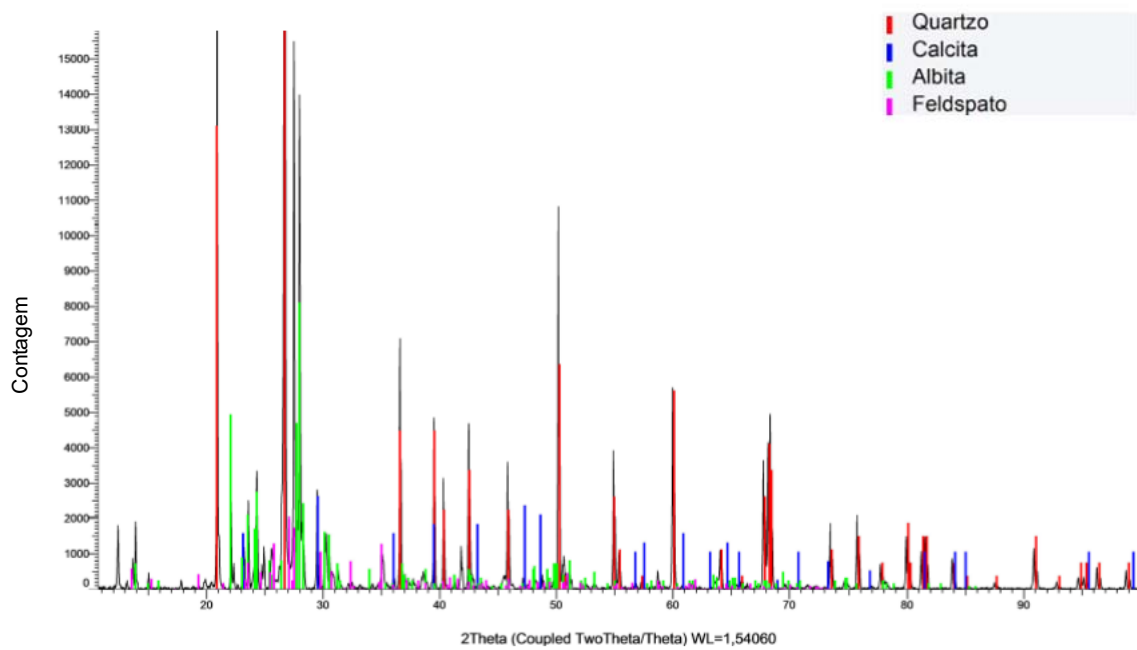


Figura 7-36 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição à água saturada com CO<sub>2</sub>.

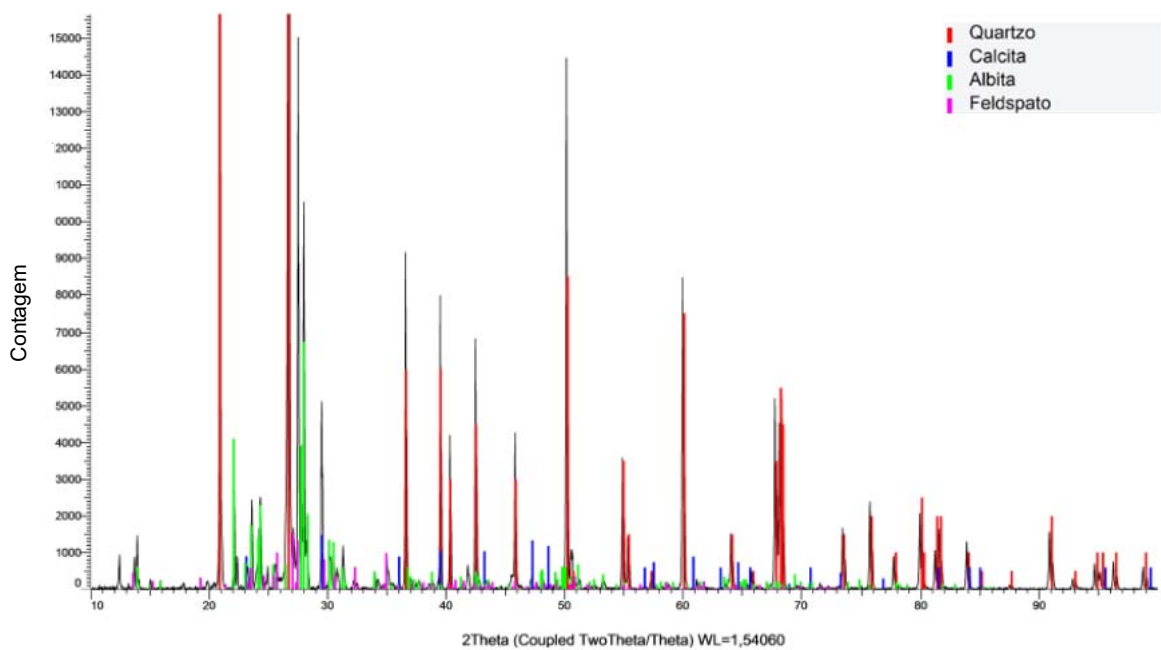


Figura 7-37 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> úmido.



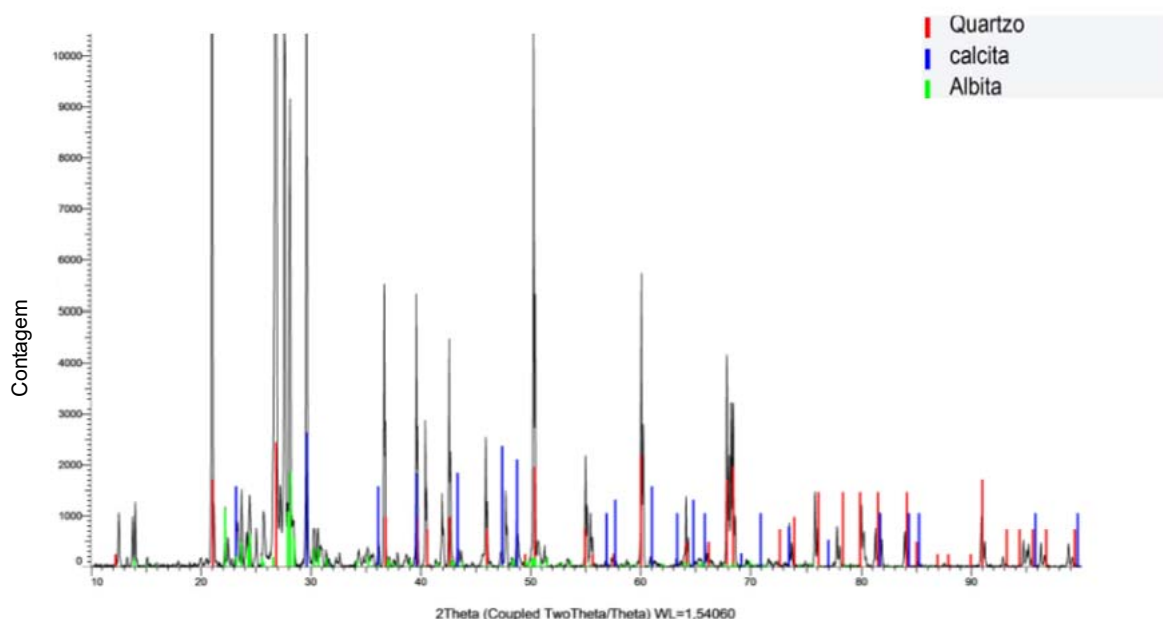


Figura 7-38 - Difratoograma da rocha após 180 dias de exposição à solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

## 7.6. Análise por Picnometria: Densidade da Pasta de Cimento e da Rocha

A Tabela 7.2 e as Figuras 7.39 e 7.40 mostram os resultados da densidade obtidos por picnometria para o cimento e rocha antes e após exposição ao CO<sub>2</sub>. Observa-se um aumento na densidade das amostras comparada com as mesmas sem ataque químico, tanto para o cimento quanto para a rocha e independente do meio ao qual foram expostas.

A rocha arenito sem ataque apresenta densidade de 0,027g/cm<sup>3</sup>. Ao analisar a densidade da rocha para diferentes meios em ambos os tempos de exposição, 28 e 180 dias, Tabela 7.2 e Figura 7.39, observa-se que em geral para o maior tempo de exposição da rocha ao CO<sub>2</sub> maior foi a densidade, provavelmente devido ao tamponamento dos poros.

A densidade da pasta de cimento inalterada é de 0,030g/cm<sup>3</sup> (Tabela 7.2 e Figura 7.40), e aumentou quando exposta aos meios contendo CO<sub>2</sub>. Esta alteração na densidade é devida também à precipitação de CaCO<sub>3</sub>.

Considerando os resultados já apresentados, por FEG, EDS e DRX, para os corpos de prova submetidos aos meios de CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> ao longo de 28 e 180 dias pode-se inferir que o aumento na densidade da rocha e da pasta de cimento ocorreu devido à carbonatação.

Tabela 7-2 – Densidade da rocha arenito e da pasta de cimento obtida por picnometria, antes e após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

<b>Meio</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Referência</b>	<b>Rocha</b>	<b>0</b>	<b>0,027</b>
Água Saturada com CO <sub>2</sub>	Rocha	28	0,036
CO <sub>2</sub> Úmido	Rocha	28	0,030
Solução Salina	Rocha	28	0,049
Água Saturada com CO <sub>2</sub>	Rocha	180	0,031
CO <sub>2</sub> Úmido	Rocha	180	0,105
Solução Salina	Rocha	180	0,055
<b>Referência</b>	<b>Cimento</b>	<b>0</b>	<b>0,030</b>
Água Saturada com CO <sub>2</sub>	Cimento	28	0,043
CO <sub>2</sub> Úmido	Cimento	28	0,072
Solução Salina	Cimento	28	0,053
Água Saturada com CO <sub>2</sub>	Cimento	180	0,071
CO <sub>2</sub> Úmido	Cimento	180	0,055
Solução Salina	Cimento	180	0,056

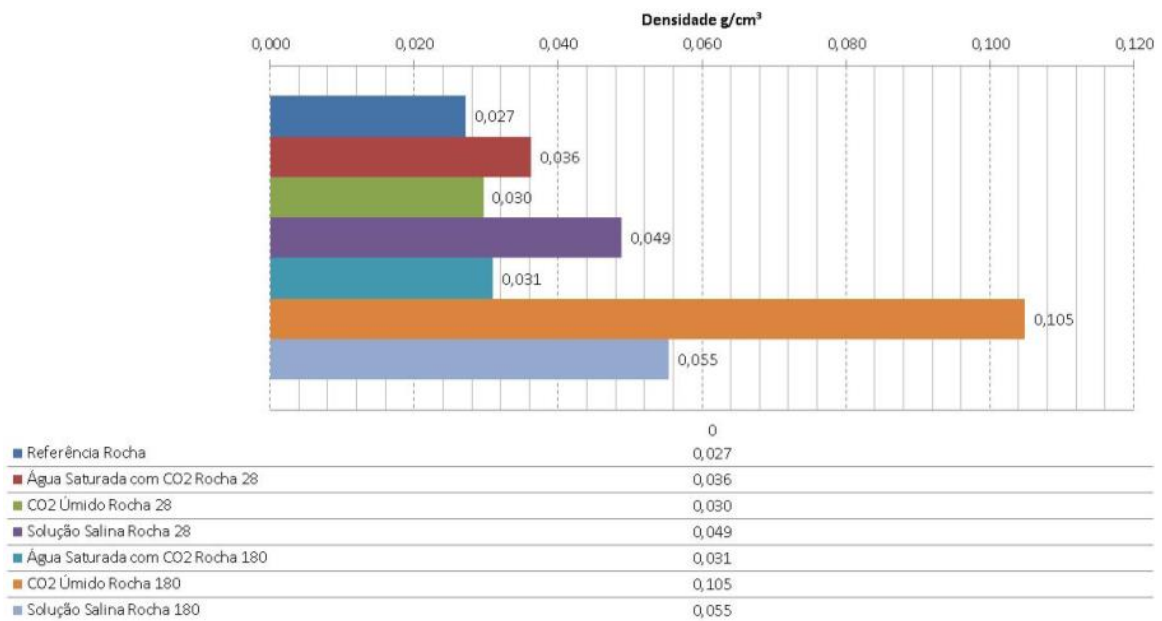


Figura 7-39 - Densidade da rocha arenito obtida por picnometria, antes e após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

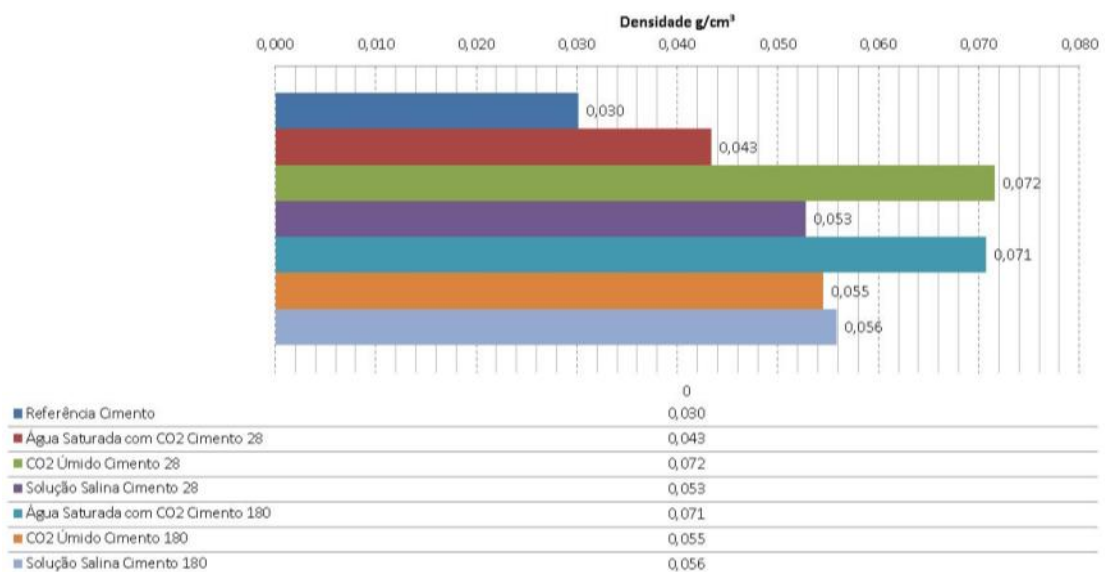


Figura 7-40 - Densidade da pasta de cimento obtida por picnometria, antes e após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

### 7.7. Análise do Tamanho de Poro e Área Superficial da Rocha Arenito

As Figuras 7.41 e 7.42 apresentam a área superficial do poro da rocha e o raio médio dos mesmos. A análise da área superficial do poro da rocha das amostras

de rocha dos corpos de prova submetidos ao CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> após 28 e 180 dias mostram que houve um aumento na área superficial dos póros após exposição ao CO<sub>2</sub>. A área superficial do póro da rocha arenito tende a aumentar após precipitação do CaCO<sub>3</sub> uma vez que ocorre a adsorção do gás nas paredes dos inúmeros cristais de carbonatos presentes nos póros, como observado por MEV/FEG (Figuras 7.10 e 7.22 a).

Para a maioria das amostras de rocha houve uma diminuição do raio médio do póro após exposição ao CO<sub>2</sub> (Figura 7.42), com exceção das amostras expostas ao CO<sub>2</sub> úmido e e água saturada com CO<sub>2</sub>, ambos em 180 dias. O aumento do raio médio para os meios de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, ambos em 180 dias pode estar relacionado com a dissolução dos carbonatos previamente precipitados nos póros da rocha.

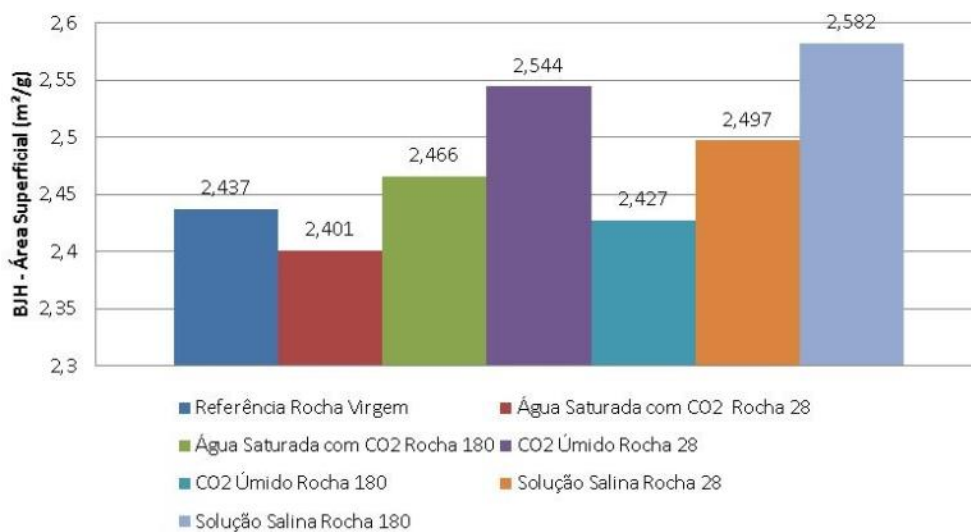


Figura 7-41 – Área superficial média do póro da rocha obtida por BJH, após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

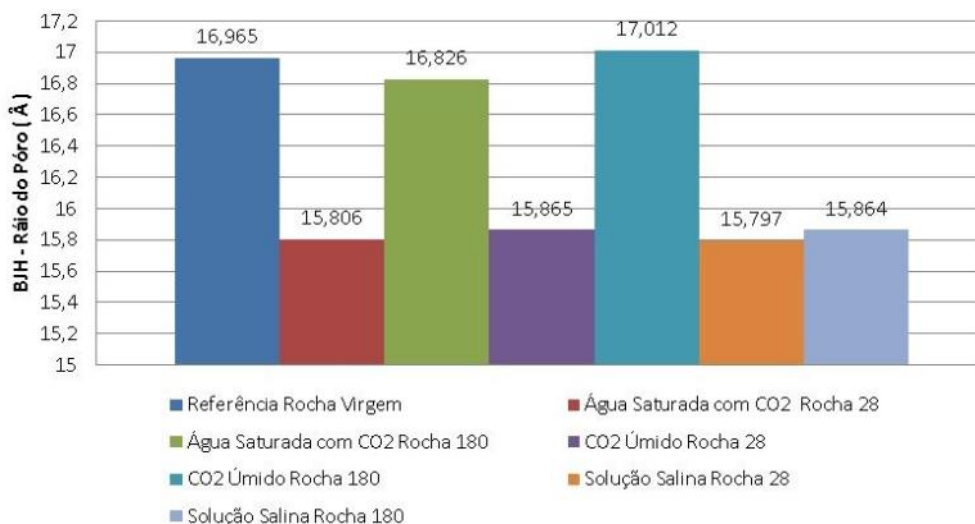


Figura 7-42 – Raio médio do póro da rocha obtido por BJH, após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

## 7.8. Análise de Carbono

Os resultados das análises de carbono elementar (carbono inorgânico) presente na rocha, antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> úmido, água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina saturada com CO<sub>2</sub> após 28 e 180 dias de exposição, são mostrados na Figura 7.43. Observou-se um aumento na quantidade de carbono presente na rocha para todos os meios e tempos de exposição (28 e 180 dias).

Conforme Figura 7.43, uma maior quantidade de carbono foi observada para as amostras de 28 e 180 dias expostas à solução salina, sendo o teor de carbono aumentou significativamente do tempo de exposição de 28 dias para 180 dias. Esse aumento no teor de carbono está diretamente relacionado à precipitação de CaCO<sub>3</sub>, como observado no mapeamento por EDS da Figura 7.15b. A análise por DRX também mostra que a formação de CaCO<sub>3</sub> foi em maior quantidade para tempos maiores de exposição para todos os meios: água saturada com CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> úmido e solução salina saturada com CO<sub>2</sub>.

Entretanto, para a rocha dos corpos de prova expostos a água saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> úmido, o aumento de carbono com o tempo de exposição não foi tão significativo quanto para a amostra exposta à solução salina.

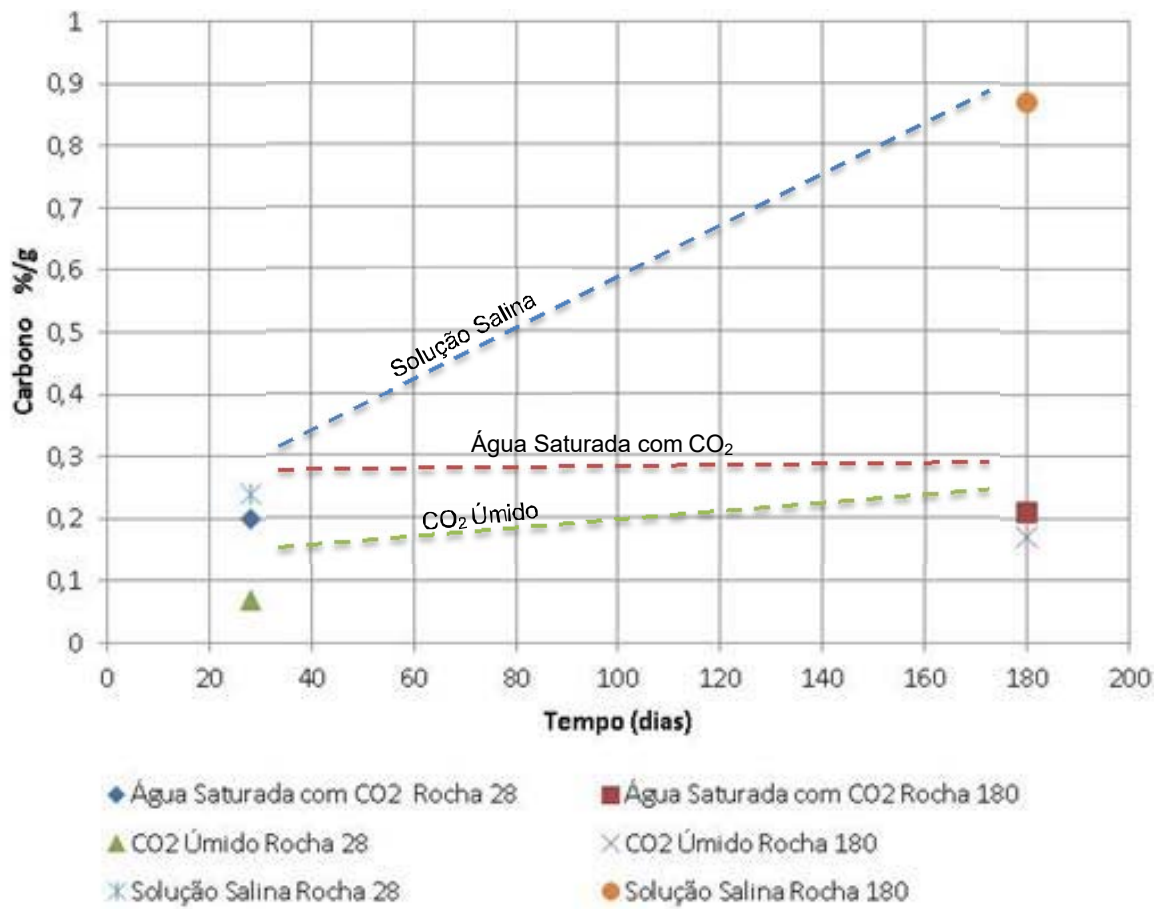


Figura 7-43 - Análise de carbono na rocha após 28 e 180 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> em diferentes meios.

## 8. CONCLUSÕES

Os resultados dos testes de degradação do cimento em presença de rocha arenito mostraram que o CO<sub>2</sub> migrou através dos poros da rocha carbonatando o cimento a uma profundidade de vários milímetros após 28 e 180 dias de exposição nos meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>. No entanto, a profundidade da camada alterada quimicamente do cimento para o caso de exposição à solução salina foi bem menor, sendo que para o tempo de 180 dias foi de 3,13 mm, equivalendo a 5,58 vezes menor que para o meio de CO<sub>2</sub> úmido, e 4,70 vezes que para o meio de água saturada com CO<sub>2</sub>.

A difusividade do CO<sub>2</sub> calculada para a pasta de cimento, referente aos corpos de prova expostos no meio de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> para os tempos de 28 e 180 dias, foi da mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura para a pasta de cimento (sem a presença de rocha), 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s. No entanto, para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub> o coeficiente de difusividade foi na ordem de 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s a 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s. Comparando os resultados com tempos diferentes, 28 e 180 dias, nos meios de CO<sub>2</sub> úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, os valores de difusividade são próximos indicando que o processo é regido por difusão. Contudo, para o meio de solução salina saturada com CO<sub>2</sub> obteve-se coeficientes de difusão diferentes para os dois tempos, sugerindo que a precipitação de carbonato de cálcio nos poros da rocha afeta a difusividade com o tempo.

As imagens de MEV e as análises de EDS mostraram que para ambos os tempos, 28 e 180 dias, e para os três meios estudados houve precipitação de carbonato de cálcio nos poros da rocha e do cimento. Porém, nos corpos de provas expostos à solução salina a carbonatação do cimento foi menos acelerada que nos meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> devido a presença de sais diminuir a solubilidade do CO<sub>2</sub> no meio aquoso e também devido a maior precipitação de carbonato nos poros da rocha que dificultaram a percolação do CO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos através da análise de MEV e DRX mostram que o mecanismo de degradação do cimento segue a literatura, isto é, envolve o consumo de portlandita e precipitação de carbonato de cálcio e que a quantidade carbonato de cálcio precipitado está diretamente relacionada ao tempo de exposição e ao meio estudado.

As medidas de densidade por picnometria mostraram que houve um aumento na densidade da rocha e do cimento (próximo à interface com a rocha) após exposição ao  $\text{CO}_2$  e a densidade aumentou com o tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ .

A área superficial dos póros da rocha medidas, para ambos os tempos e meios, foram coerentes com o esperado, pois aumentou com a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Já o raio médio do poro tendeu a diminuir devido a precipitação do carbonato, porém em tempos mais longos e condições específicas o carbonato pode se dissolver aumentando o raio médio do póro da rocha.

Observou-se um aumento na quantidade de carbono presente na rocha para após exposição ao  $\text{CO}_2$  para os três meios estudados e os dois tempos de exposição (28 e 180 dias). Uma maior quantidade de carbono foi observada para as amostras de rocha expostas à solução salina, sendo o teor de carbono aumentou significativamente do tempo de exposição de 28 dias para 180 dias

A precipitação de carbonato de cálcio nos póros da rocha pode promover o aumento da vida útil do poço onde será armazenado o dióxido de carbono por dificultar a percolação do  $\text{CO}_2$  até a pasta de cimento prevenindo a sua degradação. Por outro lado, a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  nos póros da rocha durante a etapa de injeção do  $\text{CO}_2$  para fins de armazenamento geológico de carbono pode constituir uma barreira para o escoamento do mesmo através do reservatório.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOULGHAFOUR H.; GOUZE, P.; LUQUOT, L.; LEPROVOST, R. Characterization and modeling of the alteration of fractured class-G Portland cement during flow of CO<sub>2</sub>-rich brine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2016.

ABID K.; GHOLAMI R.; CHOATE P.; NAGARATNAM B. A review on cement degradation under CO<sub>2</sub>-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.27, p.149-157, 2015.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 05738. **Concreto Procedimento Para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova**. Rio de Janeiro: CB – 2016. 18p.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736. **Cimento Portland Pozolânico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1999. 5p.

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

BACHU S., D. BRANT BENNION. Experimental assessment of brine and/or CO<sub>2</sub> leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, p. 494-501, 2009.

BACHU, S.; GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub> Hydrodynamic and mineral trapping. **Energy Conversion and Management**, v. 35, 4, p. 269-279, 1994.

BACHU, S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion and Management**, v. 41, 9, p. 953-970, 2000.

BACHU, S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. **Energy Conversion and Management**, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

BACHU, S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change. **Environmental Geology**, v. 44, p. 277–289, 2003.

BACHU, S. CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, 2, p. 254-273, 2008.

BAI M.; ZHANG Z.; FU X.; A review on well integrity issues for CO<sub>2</sub> geological storage and enhanced gas recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.59 p. 920–926, 2016.

BARLET-GOUÉDARD, V.; RIMMELÉ, G.; GOFFÉ, B.; PORCHERIE, O. Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: CO<sub>2</sub>-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, 3, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V.; RIMMELÉ, G.; PORCHERIE, O.; , QUISEL, N.; ESROCHES, J. A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.3, p.206-216, 2009.

BENSTED, J. S-curve effect in oilwell cement compressive strength development under hydrothermal conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 25, 2, p. 240-242, 1995.

BERT M.; DAVIDSON O; CONINCK, H.; MEYER, M. Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press.**

BERTOS, M. F.; SIMONS, S.J.R.; HILLS, C.D.; CAREY, P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, 3, p. 193-205, 2004.

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

BUSCHECK T.; BIELICKI J.; WHITE J.; SUN Y.; HAO Y.; BOURCIER W.; CARROLL S.; AINES R. Pre-injection brine production in CO<sub>2</sub> storage reservoirs: An approach to augment the development, operation, and performance of CCS while generating water. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2016.

CAILLY, B.; LE THIEZ, P.; EGERMANN, P.; AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. Geological Storage of CO<sub>2</sub>: a State-Of-The-Art of Injection Processes and Technologies. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 517-525, 2005.

CELIA, M. A., S. BACHU, J. M. NORDBOTTEN, S. GASDA, H. K. DAHLE. Quantitative estimation of CO<sub>2</sub> leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs. In: E.S.Rubin, D.W.Keith and C.F.Gilboy (Eds.), **Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**. Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations, IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, v. 1, 2004.

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

DALLA, F.V., Avaliação da degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

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

GARCÍA-GONZÁLEZ, Carlos A., et al. New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 43, p. 500-509, 2008.

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

HANGX, S. Subsurface mineralisation: Rate of CO<sub>2</sub> mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O system and preliminary mineralisation model and experiments. 2005.

HARTMANN, T.; Paviet-Hartmann, P.; Rubin, J. B.; Fitzsimmons, M. R.; Sickafus, K. E. The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. **Waste Management**. v.19, p. 355-361, 1999.

HEYBERGER, A. Mercier, A. CO<sub>2</sub> Capture and Geological Storage. **Geoscience Issues**. 2005.

JUPE, C.; WILKINSON, A.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, P. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**, 2008.

KETZER, J. M.; Holz, M.; Morad, S.; Al-Aasm I.S. Sequence stratigraphic distribution of diagenetic alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (Early Permian), southern Brazil. **Sedimentology**, v. 50, p. 855–877, 2003.

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

KRUSCIEL, M. M. **Influência da temperatura no processo de degradação da pasta de cimento classe g quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono**. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. A.; THAULOW, N. Degradation of Well Cement by CO<sub>2</sub> under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 41, p. 4787- 4792, 2007.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. A.; DIZOMBAK, D. THAULOW, N. Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 42, p. 6237–6242, 2008.

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

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

LE SAOÛT, G., LÉCOLIER, E.; RIVEREAU A.; ZANNI, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures: Part I. Class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n.1, p. 71-78, 2006.

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

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

Li, D.D. and Duan, Z.H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar and from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**. 244 (3-4), p. 730-775, 2007.

LUQUOTA L.; B., GOUZEC P.; NIEMID A.; BENSABATE J.; CARRERA J. CO<sub>2</sub>-rich brine percolation experiments through Heletz reservoir rock samples (Israel): Role of the flow rate and brine composition. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.48, p. 44–58, 2016.

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

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

DUGUID, A.; RADONJIC, M.; BRUANT, R.; MANDECKI, T.; SCHERER, G.; CELIA, M. The effect of CO<sub>2</sub> sequestration on oil well cements. In: Vancouver **GHGT-7**, 2004, 4p.

MARCHETTI, C. On Geoengineering and the CO<sub>2</sub> Problem. **Coming Climate Crisis**, National Book Network: United Kingdom, 2010.

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

MARCELO, J.; XAVIER.; CAMBOIM, G.; SEBASTIAN, R. Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Porto Alegre: **EdiPUCRS**, 2016. 96 p.

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

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

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

MÉDUCIN, F.; NOÏKB, C.; RIVEREAUB, A.; HAMELC, G.; ZANNI, H. Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O / Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. **C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry**, 4, p. 801–804, 2001.

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

MINGXING B.; ZHICHAO Z.; XIAOFEI F.;. A review on well integrity issues for CO<sub>2</sub> geological storage and enhanced gas recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v.59, p. 920–926, 2015.

MITO S.; XUE Z.; SATOH H. Experimental assessment of well integrity for CO<sub>2</sub> geological storage: Batch experimental results on geochemical interactions between a CO<sub>2</sub>-brine mixture and a sandstone-cement-steel sample. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.39, p. 420-431, 2015.

MORAES, M. K. Influência da temperatura no processo de degradação da pasta de cimento classe G quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono. **Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.**

NELSON, E.B. **Well Cementing - Developments in Petroleum Science**. Houston: Schlumberger Educational Services, 487p., 1990.

NEVILLE, ADAM. **Propriedades do concreto**, II Edição, São Paulo, Pini, 1997.

NORDBOTTEN, J.M.; CELIA, M.A.; BACHU, S.; DAHLE; H.K. Semianalytical Solution for CO<sub>2</sub> Leakage through an Abandoned Well. **Environmental Science Technology**, 39, p. 602-611, 2005.

ORTIZ, R.G.; Degradação por CO<sub>2</sub> da pasta de cimento classe G nas interfaces com o aço e a rocha arenito em condições de armazenamento geológico de carbono **Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.**

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

ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: a brief review. **In:**



**BAINES, S. J. & WORDEN, R. H.** Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Special Publications, v. 233, p. 87-106, 2004.

SANDRINE S.; OLIVIA R. Carbon capture and storage: Lessons from a storage potential and localization analysis. **Applied Energy**, v.188, p.32-44, 2017.

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.

SCHERER, G.W.; CELIA, M.A.; PRÉVOST, J-H.; BACHU, S.; BRUANT, R.; A. FULLER, Duguid; GASDA, R. S. E.; RADONJIC, M.; VICHIT-VADAKAN, W. Leakage of CO<sub>2</sub> through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement. **In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations**, v.2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, Ed. Elsevier Science, London, p. 827–850, 2005.

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

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

SUSAN CARROLL, WANT MC NAB, SHARON TORRES, MIKE SINGLETON, AND PIHONG ZHAO. Wellbore Integrity in Carbon Sequestration Environments: 1. Experimental Study of Cement - Sandstone / Shale - Brine - CO<sub>2</sub>. **Energy Procedia** 4p.5186 - p.5194, 2011.

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

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

YANG, Y.; YUAN, B.; WANG, Y.; ZHANG, S.; ZHU, L. Carbonation resistance cement for CO<sub>2</sub> storage and injection wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering** 146, p.883-889, 2016.

YU W., LASHGARI H. R., WU K., Sepehrnoori K. CO<sub>2</sub> injection for enhanced oil recovery in Bakken tight oil reservoirs. **Fuel**, v. 159, p 354–363, 2015.

WIGAND, M.; KASZUBA, J.P.; CAREY, J.W.; W.; HOLLIS, K. Geochemical effects of CO<sub>2</sub> sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. **Chemical Geology** 265, p.122-133, 2009.

WILDENBORG, T; Lokhorst, A. Introduction on CO<sub>2</sub> Geological Storage. Classification of Storage Options. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 513-515, 2005.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)