

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUANA BOTTOLI SCHEMMER

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CIMENTO CLASSE G COM NANOALUMINA  
PARA APLICAÇÕES EM POÇOS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

Porto Alegre  
2020

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CIMENTO CLASSE G  
COM NANOALUMINA PARA APLICAÇÕES EM POÇOS DE  
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

**LUANA BOTTOLI SCHEMMER**

ENGENHEIRA CIVIL

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

Porto Alegre

Outubro, 2020



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CIMENTO CLASSE G  
COM NANOALUMINA PARA APLICAÇÕES EM POÇOS DE  
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

**LUANA BOTTOLI SCHEMMER**

ENGENHEIRA CIVIL

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

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JAIRO JOSÉ DE OLIVEIRA ANDRADE

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, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Outubro, 2020**

## Ficha Catalográfica

S323a Schemmer, Luana Bottoli

Análise da degradação por CO<sub>2</sub> em cimento classe G com nanoalumina para aplicações em poços de armazenamento geológico de carbono / Luana Bottoli Schemmer. – 2020.

125.

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

Orientador: Prof. Dr. Eleani Maria da Costa.

Co-orientador: Prof. Dr. Jairo José de Oliveira Andrade.

1. Nanoalumina. 2. Dispersão de nanopartículas. 3. Degradação por CO<sub>2</sub>. 4. Cura em autoclave. I. Costa, Eleani Maria da. II. Andrade, Jairo José de Oliveira. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



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

## **ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CIMENTO CLASSE G COM NANOALUMINA PARA APLICAÇÕES EM POÇOS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

**CANDIDATA: LUANA BOTTOLI SCHEMMER**

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

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

**DR. JAIRO JOSÉ OLIVEIRA ANDRADE - COORIENTADOR**

### **BANCA EXAMINADORA**

**DRA. EDNA POSSAN - PPGECI - ILATTI/UNILA**

**DR. FELIPE DALLA VECCHIA - PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900  
 Telefone: (51) 3353 4059 - Fax: (51) 3320 3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/politecnica

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*  
*(Arthur Schopenhauer)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Fatima e Wilson e ao meu irmão Raffael que acreditaram em mim e sempre me impulsionaram para conquistar os meus objetivos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha orientadora, Dra. Eleani Maria da Costa, por todo o conhecimento compartilhado, pela dedicação e paciência pelos momentos delicados que ocorreram neste período. Obrigada pela empatia e por sua dedicação, deixando de lado muitas vezes seus momentos de descanso para me ajudar e orientar. Me sinto grata pelo tanto aprendido contigo. Tenho certeza que o seu profissionalismo foi extremamente valioso para este crescimento profissional e pessoal. Ao meu co-orientador Dr. Jairo José de Oliveira Andrade agradeço pelos ensinamentos fornecidos, pela sua paciência e incentivo. Agradeço aos meus pais Fatima e Wilson e meu irmão Raffael que sempre me incentivaram nas minhas decisões. Obrigada por sempre acreditarem em mim. Obrigada por serem tão especiais. Obrigada por serem meus melhores amigos. Agradeço ao meu namorado por sempre me incentivar e por ser esse ser humano incrível que me apoia e está comigo em todos os momentos mesmo difíceis. Aos meus amigos agradeço principalmente por toda a paciência, por todas as conversas e por serem presente na minha vida. Agradeço ao Tiago Siqueira por toda ajuda no laboratório e parceria. Agradeço aos meus colegas Giovanni, Eduardo e Katryanne, por todas as conversas, apoios e companheirismo.

Agradeço ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR/PUCRS) Ao Laboratório de Metalurgia do Pó do Centro Tecnológico da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC), em especial ao César da Costa, pelo apoio e realização da dispersão no moinho de bolas.

Esse estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço à bolsa concedida para realização do mestrado.



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>16</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	23
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
3.1. Especificidades do CO <sub>2</sub> .....	24
3.2. Captura e Armazenamento geológico do carbono (CCS).....	25
3.3. Cimento para poços de petróleo.....	29
3.4. Hidratação do Cimento Portland.....	33
3.5. Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO <sub>2</sub> .....	38
3.5.1. Mecanismo de Degradação da pasta de Cimento em Presença de CO <sub>2</sub> ..	38
3.5.2. Estudos da Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO <sub>2</sub> .....	40
3.6. Adições em compósitos Cimentícios .....	45
3.6.1. Materiais pozolânicos.....	46
3.6.2. Nanopartículas em Compostos Cimentícios .....	50
3.6.2.1. Nanosílica (nano-SiO <sub>2</sub> ) .....	53
3.6.2.2. Nanotitânio (nano-TiO <sub>2</sub> ) .....	56
3.6.2.3. Nanoferro (nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e Nanozinco (nano-ZnO).....	58
3.6.2.4. Nanoalumina (nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	59
3.7. Dispersão de nanopartículas .....	68
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>71</b>
4.1. Materiais: Nanoalumina e cimento .....	71
4.2. Métodos de dispersão da nanopartícula .....	72
4.3. Preparação das Pastas, Moldagem e Cura dos Corpos de Prova .....	73
4.4. Testes de Degradação em presença de CO <sub>2</sub> .....	75

4.5. Técnicas de caracterização .....	76
4.5.1. <i>Microtomografia</i> .....	77
4.5.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)</i> .....	77
4.5.3. <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	77
4.5.4. <i>Picnometria a Gás</i> .....	78
4.5.5. <i>Microdureza Vickers</i> .....	78
4.5.6. <i>Resistência à compressão</i> .....	79
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>80</b>
5.1. Resultados das análises de BET do cimento classe G e da nanoalumina..	80
5.2. Resultado de trabalhabilidade das pastas no estado fresco .....	81
5.3. Resultados da Microtomografia .....	81
5.4. Resultados Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) .....	84
5.5. Resultados Difração de Raios X (DRX).....	90
5.6. Resultados das Medidas de Picnometria a Gás .....	92
5.7. Resultados dos Ensaios de Microdureza Vickers .....	93
5.8. Resultados dos Ensaios de Resistência à Compressão .....	94
5.9. Correlação entre propriedades das pastas após reação com CO <sub>2</sub> .....	98
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>101</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>103</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> (Ladeira e Bandarra Filho, 2018).....	24
Figura 3.2. Número de publicações por países encontrados na busca usando as palavras-chave “Armazenamento subterrâneo de CO <sub>2</sub> ” e “reservatório de CO <sub>2</sub> ” (refere-se à publicações indexadas na Thomson ISI Web of Science (WoS), além de diversas editoras de periódicos) Davarazar et al. (2019). .....	29
Figura 3.3. Formas de vazamento de CO <sub>2</sub> em poços de petróleo. Adaptado de Gasda et al. (2004). .....	32
Figura 3.4. Efeito da pressão na cinética de hidratação do cimento classe H, com a/c= 0,38, para as temperaturas de (a) 25°C e (b) 65°C. (Pang et al, 2013)..	36
Figura 3.5. Influência da substituição de nano-SiO <sub>2</sub> (a) e nano-TiO <sub>2</sub> (b) no calor de hidratação de pastas de cimento.....	37
Figura 3.6. Análise microestrutural da pasta de cimento classe H exposto ao CO <sub>2</sub> supercrítico. Adaptado de Kutchko et al. (2007).....	40
Figura 3.7. Foto do reator em posição aberta as amostras de cimento colocados em três níveis (esquerda). Esquema simplificado mostrando a disposição das 28 amostras dentro o reator. As amostras ficam expostas tanto em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido como (água ou salmoura) saturada com CO <sub>2</sub> Barlet-Gouédard et al. (2009). .....	41
Figura 3.8. Comprimento de cimentação necessário para autovedação em função da abertura da fratura para diferentes pressões (Iyer, Chen e Carroll, 2020). .....	44
Figure 3.9. Microtomografia dos sistemas cimentícios com nanossílica após exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> por 56 dias (Batista et al., 2020). .....	55
Figura 3.10. Resistência à compressão dos sistemas cimentícios com nanossílica após exposição em água saturada com CO <sub>2</sub> por 7 e 56 dias (Batista et al., 2020). .....	56
Figura 3.11. (a) Estrutura cristalina da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (b) espectro característico de DRX (difração de raios X). (Santos, 2016).....	60

- Figura 3.12 – Análise MEV contendo 0%, 2% e 4% de nanoalumina aos 1, 3 e 7 dias. (a) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (b) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (c) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (d) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (e) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (f) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (g) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias; (h) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias e (i) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias (Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz, 2014). ..... 62
- Figura 3.13 – Análise de DRX da nanoalumina e cimento. Adaptado de Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014). ..... 62
- Figura 3.14 - Resistência à compressão com teores de dosagens de nanoalumina (NA) em pasta de cimento até 28 dias. Adaptado de Zhan et al. (2019) 63
- Figura 3.15- Resistência à compressão do cimento classe G sem e com substituição de diferentes teores de nanoalumina após 2, 7, 14 e 28 dias de cura na temperatura de 60 °C e pressão de 25 MPa (Rzepka e Kedzierski, 2020). ..... 64
- Figura 3.16- Imagens de MEV do cimento classe G sem e com substituição de 3% nanoalumina. Magnificação 1300X. (Rzepka e Kedzierski, 2020)..... 65
- Figura 3.17 – Efeito dos nanomateriais na absorção de água em materiais cimentícios (a) nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes porcentagens e idades diferentes e (b) diferentes nanomateriais com conteúdo de 1,5% em 28 dias. (Paul et al., 2018). ..... 67
- Figura 3.18 – Representação da diferença de agregados e aglomerados. Adaptado de Oberdoster, Stone e Donaldson (2007)..... 68
- Figura 3.19 – Tamanho da nanoalumina após o processo da dispersão ultrassônica. Adaptado de Zhan et al. (2019)..... 70
- Figura 3.20. Imagem de MEV da morfologia das partículas da nanoalumina. Adaptado de Zhan et al. (2019). ..... 70
- Figura 4.1. Espectro de difração de raios X da nanoalumina. .... 71
- Figura 4.2. Sistemas cimentícios sem e com nanoalumina estudados. .... 71
- Figura 4.3. Dimensões do modelo do molde para confecção dos corpos de prova. . 75
- Figura 4.4. Técnicas de caracterização utilizar para avaliar o processo de degradação das pastas de cimento. .... 76

- Figura 5.1. Imagens de microtomografia da seção transversal dos corpos de prova após o processo de degradação por CO<sub>2</sub> por 21 dias, usando o método de dispersão em moinho planetário (MP) e sonicador de ponteira (SP). Cor laranja corresponde a menor densidade enquanto o azul maior densidade.....82
- Figura 5.2. Profundidade carbonatada para amostras com dispersão de sonicador de ponteira (SP) e moinho planetário (MP) com diferentes teores de substituição de nanoalumina (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) após 21 dias de exposição por CO<sub>2</sub>.....83
- Figura 5.3. Imagens de MEV da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios. (a) MP 0% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) MP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) MP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) SP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) SP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .....86
- Figura 5.4. Mapeamento dos elementos Ca, Si e Al por EDS em linha da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios produzidos com moinho planetário. (a) MP 0% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) MP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) MP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .....88
- Figura 5.5. Mapeamento dos elementos Ca, Si e Al por EDS em linha da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios produzidos com sonicador de ponteira. (a) SP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) SP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....88
- Figura 5.6. Imagem de MEV da amostra MP 1,5% mostrando prováveis aglomerados de nanopartículas.....89
- Figura 5.7. Espectro de DRX dos sistemas cimentícios antes da exposição ao CO<sub>2</sub>. (a) MP 0%; (b) sistemas cimentícios com nanoalumina.....90
- Figura 5.8. Espectro de DRX dos sistemas cimentícios após da exposição ao CO<sub>2</sub> durante 21 dias. (a) MP 0%; (b) sistemas cimentícios com nanoalumina. ....91
- Figura 5.9. Densidade dos sistemas cimentícios no estado endurecido, com e sem nanoalumina, com dispersão Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP).....91
- Figura 5.10. Imagem da amostra MP 0,5% (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reagido com CO<sub>2</sub> e após ensaio de resistência à compressão ilustrando o mecanismo de fratura.....95
- Figura 5.11. Resistência à compressão dos corpos de prova com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) das amostras antes da exposição ao CO<sub>2</sub> (não reagidos).....95

- Figura 5.12. Resistência à compressão dos corpos de prova com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de ponteira (SP) das amostras após exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos).....95
- Figura 5.13. Correlação da profundidade carbonatada com a densidade das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após a exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos).....95
- Figura 5.14. Correlação da profundidade carbonatada com a resistência à compressão das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após a exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos) .....95
- Figura 5.15. Correlação da densidade com a resistência à compressão das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após a exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos).....95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classes de cimento Portland referente a sua profundidade e aplicação. Adaptado de API.....	31
Tabela 3.2	Propriedades das fases C3S, C2S, C3A e C4AF do cimento Portland. Adaptado de Kattar e Almeida (1999); Neville (1997) .....	33
Tabela 3.3	Produtos de hidratação, quantidade, formatos e características do cimento Portland. Adaptado de Mehta e Monteiro (2008) .....	34
Tabela 5.1	Tamanho médio e área superficial do cimento classe G, cimento classe G (MP) e da nanoalumina .....	80
Tabela 5.2	Resultados microdureza das amostras com teores de substituição de nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em pasta de cimento exposto a degradação com $\text{CO}_2$ por 21 dias .....	93

## LISTA DE SÍMBOLOS

a/c	Relação entre quantidade de água e cimento
a/s	Relação entre quantidade de água e sólidos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
API	American Petroleum Institute
BET	Brunauer Emmett Teller
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico ou Belita (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico ou Alita (Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> )
CCS	Carbon Capture and Storage
CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raio-X
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
GEE	Gases de Efeito Estufa
Gt	Gigatonelada
HPTP	High Pressure and High Temperature
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPR	Instituto de Petróleo e Recursos Naturais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira
nm	Nanômetro
ppm	Partes por milhão
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis



## RESUMO

SCHEMMER, Luana Bottoli. **Análise da degradação por CO<sub>2</sub> em cimento classe G com nanoalumina para aplicações em poços de armazenamento geológico de carbono.** Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Se torna crescente o interesse em implementar novas tecnologias em pesquisas com o intuito de mitigar as emissões de carbono para a atmosfera. Com base nisso, a técnica de CCS consiste em capturar e armazenar CO<sub>2</sub> em sítios de armazenamento geológico, sendo considerada a técnica mais eficaz na mitigação de emissões do dióxido de carbono. Embora a tecnologia seja promissora, existe a preocupação para que o vazamento do fluido injetado seja o menor possível, que dentre as diversas formas de fuga do CO<sub>2</sub>, pode ocorrer através de microfissuras e/ou poros da pasta de cimento do poço. Diante deste cenário, este trabalho visa analisar o comportamento da degradação da pasta de cimento classe G de referência com teores de substituição em massa de 0,5% e 1,5% de nanoalumina (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Devido a complexibilidade da dispersão das nanopartículas, foram estudadas duas técnicas de dispersão da nanoalumina a fim de analisar e comparar o comportamento da nanoalumina, sendo utilizada a ponteira de ultrassom (SP) e moinho planetário (MP). Para a simulação de condições representativas de um poço petrolífero foi utilizado reator para a realização da cura em autoclave dos corpos de prova com pressão de 6 MPa em temperatura de 60 °C e para o processo de degradação os corpos de prova foram imersos em água saturada com CO<sub>2</sub> em pressão de 15 MPa e temperatura de 90°C durante 21 dias. Após o processo de degradação, os corpos de prova foram caracterizados por microtomografia, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, picnometria a gás, microdureza Vickers e resistência à compressão. Em presença de nanoalumina o avanço da frente de carbonatação não é restringida, porém quando bem dispersadas a precipitação de carbonatos nos poros da pasta de cimento é menor. A dispersão por moinho planetário reduziu o tamanho de grão do cimento, resultando em uma matriz mais densa e limitando o avanço da frente de carbonatação quando em ausência de nanoalumina. A dispersão de sonicador de ponteira produziu pastas com resistência à compressão próximas a da pasta padrão referência para teores de substituição de 0,5% e cerca de 45,5% superior para o teor de 1,5%. A quantidade de nanoalumina que proporcionou o melhor desempenho foi 0,5% e o método de dispersão que proporcionou melhor homogeneidade foi o de sonicador de ponteira.

Palavras-Chaves: Nanoalumina, dispersão de nanopartículas, degradação por CO<sub>2</sub>, cura em autoclave.

## ABSTRACT

SCHEMMER, Luana Bottoli. **Analysis of CO<sub>2</sub> degradation in class G with nanoalumina for applications in carbon geological storage wells.** Porto Alegre. 2020. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The interest in implementing new technologies in research to mitigate carbon emissions into the atmosphere is growing. Based on this, the CCS technique consists in capturing and storing CO<sub>2</sub> in geological storage, being considered the most effective technique in mitigating carbon dioxide emissions. Although this technology is promising, there is concern that the leakage of the injected fluid will be as small as possible, which, among the various forms of CO<sub>2</sub> leakage, can occur through micro-cracks and/or pores in the well's cement paste. Given this scenario, this work aims to analyze the degradation behavior of reference class G cement paste with mass replacement contents of 0.5 wt% and 1.5 wt% of nano-alumina (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Due to the complexity of the nanoparticle dispersion, two techniques of nano-alumina dispersion were employed in order to analyze and compare the behavior of n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the ultrasonic tip (SP) and planetary mill (MP) were used. For the simulation of conditions representative of an oil well, a reactor was used to perform the autoclave of 6 MPa and temperature of 60°C, and for the degradation process the specimens were immersed in CO<sub>2</sub> saturated water at a pressure of 15 MPa and a temperature of 90°C for 21 days. After the degradation process, the specimens were characterized by microtomography, X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, gas pycnometry, Vickers microhardness and compressive strength tests. In the presence of nano-alumina, the advance of the carbonation front is not restricted, but when dispersed well, the precipitation of carbonates in the pores of the cement paste is lower. The dispersion by planetary mill reduced the grain size of the cement, resulting in a denser matrix and limiting the advance of the carbonation front when in the absence of nano-alumina. The dispersion of the tip sonicator produced pastes with compressive strength close to that of the standard reference paste for substitution levels of 0.5% and about 45.5% higher for the content of 1.5%. The amount of nano-alumina that provided the best performance was 0.5% and the dispersion method that allowed to reach the best homogeneity was that of the tip sonicator.

Keywords: Nano-alumina, nanoparticle dispersion, CO<sub>2</sub> degradation, autoclave cure.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento exponencial da população mundial, o aumento da demanda em fonte de energia e recursos naturais aumenta significativamente, preocupando a sociedade devido à escassez da matéria prima e a emissão de CO<sub>2</sub> gerada principalmente pelas indústrias da construção civil e concessionárias de energia.

A produção do cimento em 2010 foi de 3,3 bilhões de toneladas e cerca de 10% das emissões de CO<sub>2</sub> a atmosfera estão relacionadas a fabricação de concreto, sendo que 85% são produzidas durante a fabricação do cimento (Martirena e Scrivener, 2015). Na indústria da construção civil, o processo responsável pela maior emissão de CO<sub>2</sub> é a calcinação do calcário durante a produção do clínquer, sendo em média cerca de 0,8 e 1 toneladas de CO<sub>2</sub> é liberada por tonelada de cimento fabricado (Radonjanin et al., 2013). Diante disso, novas alternativas vêm sendo estudadas com o intuito de implementar soluções para minimizar os impactos causados ao meio ambiente, bem como, a substituição de materiais que possuem muitas vezes propriedades superiores e se comportam de forma sustentável ao meio ambiente.

De acordo com a *Internacional Energy Agency* (IEA, 2020), as emissões globais de CO<sub>2</sub> devido a queima de combustíveis fósseis atingiram um máximo histórico 33,5 Gt de CO<sub>2</sub> no início de 2019 impulsionada por um crescimento robusto da população e da atividade econômica. Mas ainda em 2019 ocorreu um pequeno declínio (menos de 1%), principalmente devido ao setor de energia em economias avançadas e mais amenas condições meteorológicas em todos os continentes. Segundo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOA, 2020), os níveis de concentração do CO<sub>2</sub> no ano de 2000 foi aproximadamente 370 ppm e em julho de 2020 já se encontra em 414,38 ppm com aumento em 0.8°C da temperatura global.

Com isto, uma das formas apontada como mais eficaz para reduzir significativamente as emissões de CO<sub>2</sub> é a utilização das tecnologias de CCS (do inglês *Carbon Capture and Sequestration*) e CCUS (do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*). O CCS contempla o processo de captura, transporte e o armazenamento, a fim de armazenar e reter o dióxido de carbono em formações geológicas e reservatórios de petróleo em alta temperatura e pressão, evitando ser emitido diretamente a atmosfera. Em comparação com a tecnologia CCS, a tecnologia CCUS dá mais atenção à utilização (U) do CO<sub>2</sub> capturado, enquanto o armazenamento (S) desempenha um papel secundário. O CCUS pode reduzir o custo do sequestro e trazer benefícios ao aumentar a produção de hidrocarbonetos ou energia térmica, tornando-se muito popular nos últimos anos. Com base na injeção de CO<sub>2</sub>, uma série de tecnologias relacionadas foram desenvolvidas já há alguns anos, incluindo recuperação aprimorada de petróleo (EOR-*Enhanced Oil Recovery*), recuperação avançada de gás de xisto (ESG- *Enhanced Shale Gas*) e recuperação avançada de metano de minas de carvão (ECBM- *Enhanced Coal Bed Methane*). Além da utilização do CO<sub>2</sub> para fins geológicos e de geoengenharia, tem-se também o uso de tecnologias de conversão do CO<sub>2</sub> para a produção de produtos comerciais, ou uso na indústria de alimentos, por exemplo, como o uso do CO<sub>2</sub> como aditivo em bebidas ou como conservante para frutas e vegetais (Liu et al., 2017).

Há um total de 51 instalações CCS de grande escala em todo o mundo - 19 em operação, 4 em construção e 28 em vários estágios de desenvolvimento. Juntas, as 51 instalações têm uma capacidade estimada de captura de cerca de 96 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano (Liu et al., 2017). Contudo, para cumprir as metas climáticas, um aumento de cem vezes no número de instalações em operação será necessário. A IEA (2019) estima que a indústria de captura precisará aumentar para mais de 2.000 instalações que tenham capacidade de capturar 2,8 Gt de CO<sub>2</sub> por ano até 2050 para limitar o aquecimento a 2°C. Para atender o mais ambicioso cenário que é de 1,5 °C, o *Internacional Painel of Climate Change* (IPCC, 2019) estima que 10 Gt de CO<sub>2</sub> por ano deve ser capturado. É interessante mencionar que, tem sido uma prática em operações no Pré-Sal realizar a separação da corrente rica em CO<sub>2</sub> na Unidade Estacionária de Produção (UEP) e reinjetá-la no reservatório, evitando a emissão de gases de efeito estufa. No Brasil, um projeto de CCUS está em operação no Campo de Petróleo Lula da Petrobras. Este é o único projeto de CO<sub>2</sub>/EOR offshore

em grande escala do mundo (0,7 Mt por ano). O gás injetado está atualmente em torno de 45% do gás produzido (ANP, 2020).

Na cadeia CCS, os poços utilizados para injeção de CO<sub>2</sub>, ativos ou não, representam um risco em potencial de vazamento uma vez que o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico apresenta alta difusividade e é um fluido reativo, especialmente em presença de água devido a formação de ácido carbônico. O cimento é o principal material utilizado para a construção de poços, sendo que uma de suas funções é atuar como barreira hidráulica. Portanto, efetuar uma cimentação de alta qualidade e garantir as propriedades da pasta de cimento endurecida ao longo do tempo são essenciais para manter a integridade dos poços e evitar vazamento do CO<sub>2</sub>.

Vários estudos têm demonstrado que é necessário investigar as alterações químicas, variações na microestrutura e modificações das propriedades mecânicas da pasta de cimento utilizada na cimentação de poços para fins de armazenamento de carbono para compreender o processo de migração de gás através do cimento e garantir a operação segura do poço (Abid et al., 2015; Barlet-Gouédard et al., 2012; Li et al., 2018; Velayati et al., 2015; entre outros).

O principal processo que ocorre na presença de CO<sub>2</sub> e água é o processo de carbonatação do cimento que é caracterizado como um processo físico-químico envolvendo a interação do CO<sub>2</sub> úmido ou dissolvido nas águas de formação com componentes da pasta de cimento hidratada, como o hidróxido de cálcio (portlandita) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Devido a carbonatação, há precipitação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) nos poros da pasta de cimento (zona carbonatada), diminuindo a porosidade e provendo o aumento da dureza. Porém, neste processo há o consumo primeiramente do hidróxido de cálcio e numa segunda etapa do silicato de cálcio hidratado da pasta de cimento, produzindo uma região de alta porosidade e de propriedades mecânicas inferiores (zona de dissolução). Com o avanço das reações químicas ocorre a dissolução do carbonato de cálcio previamente precipitado, formando uma zona de alta porosidade (zona bicarbonatada). A velocidade de degradação do material cimentício depende muito das condições do meio, como temperatura, pressão, salinidade da água de formação etc. No caso de armazenamento geológico de carbono, como a integridade do poço tem que ser

mantida por um período muito superior ao tempo usual de exploração de um campo de petróleo, a garantia da integridade dos materiais utilizados na construção de poços é de suma importância.

Alguns estudos investigaram a substituição de materiais suplementares ao cimento para aumentar a resistência ao CO<sub>2</sub>, como substituição de materiais pozolânicos, entre outros (Abid et al., 2019; Barlet-Gouédard et al, 2008; Bjorge et al, 2019; Hastenpflug, 2012; Ledesma et al. 2020; Moraes, 2016; Santra e Sweatman, 2011; Soares et al., 2015). Entretanto, materiais nanométricos estão sendo cada vez mais estudados e aplicados devido suas características que proporcionam melhorias nas propriedades dos materiais. Uma das áreas que vem ganhando destaque com a utilização de nanopartículas é a indústria da construção civil, com foco para substituição ou substituição em matrizes cimentícias. Os materiais nanométricos são classificados conforme a norma E2456-06 como aqueles que possuem escala atômica aproximadamente entre 1 a 100 nanômetros.

A utilização de nanopartículas em materiais cimentícios proporciona melhoria da coesão, redução de fissuras em idades precoces, aumento na resistência e ductilidade, diminuição da fluência e aumento na durabilidade (Gleize (2007; Nivethitha, 2016, Paul et al., 2018; Tiong, 2019). Veras-Agulho et al. (2009) A melhoria nas propriedades alcançada pela incorporação de nanopartículas está relacionada ao maior grau de hidratação nos compósitos cimentícios por causa de sua grande área superficial específica. Quando bem dispersadas, quanto maior a quantidade de nanopartículas maior será o grau de hidratação (Veras-Agulho et al., 2009). Sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), dióxido de zinco (ZnO<sub>2</sub>) são exemplos de nanopartículas que tem sido adicionadas em materiais cimentícios (Mahmoud, 2019; Nivethitha, 2016, Paul et al., 2018; Tiong, 2019; Oltulu, 2011; Xu, 2019). No entanto, estudos envolvendo a substituição de nanopartículas em pasta de cimento para poços de petróleo são escassos na literatura, especialmente envolvendo investigação da degradação em ambientes ricos em CO<sub>2</sub>. Neste contexto, o presente trabalho visa analisar o comportamento frente a exposição ao CO<sub>2</sub> em elevada temperatura e pressão da degradação da pasta de cimento para as substituições parciais de nanoalumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é analisar a degradação da pasta de cimento Portland classe G com substituições parciais de nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na presença de água saturada com  $\text{CO}_2$ , a alta pressão e temperatura, para fins de aplicação em sítios de armazenamento geológico de carbono.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos teores de substituição de 0,5% e 1,5% da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em pasta de cimento classe G no processo de degradação em água saturada  $\text{CO}_2$  a uma pressão de 15 MPa, temperatura de  $90^\circ\text{C}$  no período de 21 dias;
- Comparar os métodos de dispersão sólido/sólido e sólido/líquido da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na pasta de cimento frente ao processo de degradação;
- Analisar a influência para os diferentes teores de substituição e dispersão da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na densidade das pastas de cimento no estado endurecido;
- Caracterizar e comparar as microestruturas após o processo de degradação da pasta de cimento referência com as demais porcentagens de substituição e dispersão com nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ );
- Determinar as propriedades mecânicas de resistência à compressão e microdureza das pastas de cimento após o processo de degradação para os diferentes teores de substituição por nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Especificidades do CO<sub>2</sub>

De acordo com Wilson, Johnson e Keith (2003), o vazamento indesejável de CO<sub>2</sub> é classificado como risco global, tratando-se das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera interferindo nas mudanças climáticas, bem como, os riscos locais que prejudicam os seres humanos, ecossistemas, efeitos de deslocamento geológico, águas subterrâneas e mobilização de minerais.

Segundo Mathiassen (2003), o efeito da solubilidade entre CO<sub>2</sub> nas rochas e os fluídos do reservatório varia para cada um, bem como a pressão e temperatura. Como é possível analisar através da Figura 3.1, a pressão crítica do CO<sub>2</sub> é 7,39 MPa e a temperatura crítica de 31,1 °C. Quando acima da temperatura crítica e até 7,39 MPa, o fluído existe somente como gás. Entretanto, para pressões supercríticas mais altas e temperaturas abaixo do ponto crítico, é encontrado em fase líquida.

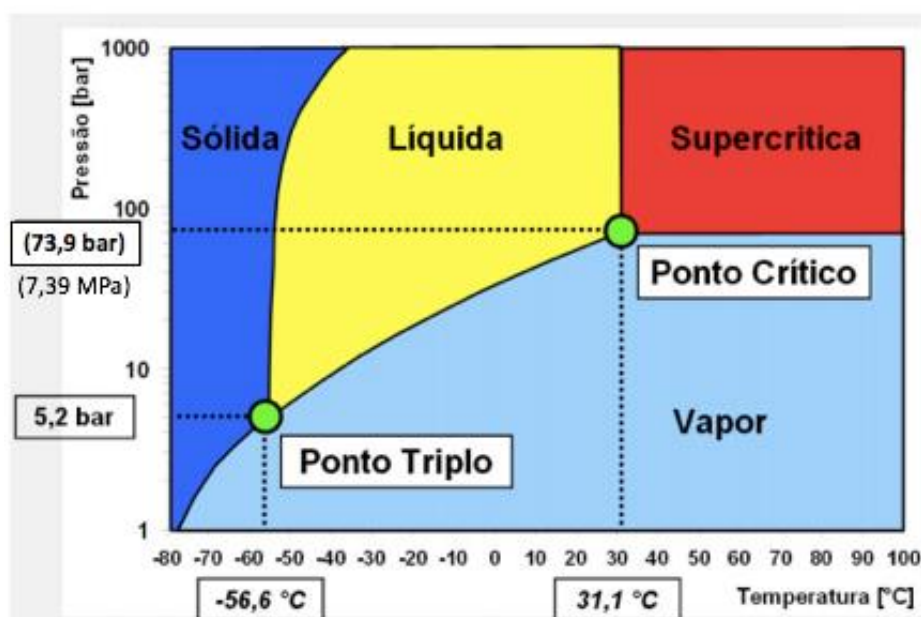


Figura 3.1. Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> (Ladeira e Bandarra Filho, 2018).



A presença de CO<sub>2</sub> na água em contato com o poro da rocha produz CO<sub>2</sub> dissolvido, ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e íons bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Os íons de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sofrem dissociação formando íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2+</sup>) e íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>), ocasionando a redução do pH da água devido ao aumento da concentração destes íons em solução, conforme segue nas Reações 3.1 a 3.4 (IPCC, 2005; Kutchko, 2007).



Essa acidificação da água no poro reduz a quantidade de CO<sub>2</sub> que seria dissolvida, porém, as rochas reduzem a acidez da água, facilitando o armazenamento do CO<sub>2</sub> como fase dissolvida (Cevolani, 2016). A solubilidade do CO<sub>2</sub> na água aumenta com a pressão e diminui com a temperatura (Van der Meer, 2005).

As águas de formação em geral têm alta salinidade, o que pode afetar a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Por exemplo, estudos mostram que quando a concentração de CaCl<sub>2</sub> aumenta em aproximadamente 30%, a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui por um fator de 3 ou 4 (Aurora et al., 2019).

### **3.2. Captura e Armazenamento geológico do carbono (CCS)**

No CCS o CO<sub>2</sub>, principal gás de efeito estufa, é capturado e separado em grandes fontes de emissões, transportado e injetado em formações geológicas profundas devendo permanecer retido nas formações por milhares de anos. O conceito de CCS foi introduzido pela primeira vez em 1977, quando se descobriu que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) emitido por uma usina a carvão poderia ser capturado e injetado em formações geológicas adequadas (Marchetti, 1977).

Segundo a (IEA, 2017), a tecnologia de CCS possui capacidade para reduzir 17% das emissões globais de CO<sub>2</sub> até 2050 e os países devem fazer o uso dessa tecnologia com o objetivo de mitigar o aumento das emissões.

Existem basicamente três tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> – além dos processos industriais – que são aplicáveis a centrais de produção de eletricidade, classificadas como pós combustão, oxicombustão e pré-combustão (Raza, 2018; Wilberforce, 2019). Na primeira etapa o CO<sub>2</sub> é separado da corrente gasosa resultante da queima do combustível por técnicas de separação. Os autores Chalmers e Gibbins (2007) e Neves e Mustafa (2009) relatam que dentre das demais técnicas para sequestro de CO<sub>2</sub>, este processo é a mais simples e fácil aplicação, porém é o mais caro, pois requer maior energia durante o processo. A segunda etapa consiste na pré-combustão, onde o combustível fóssil é gaseificado antes de queimar, liberando CO e H<sub>2</sub>O. Para a terceira etapa, conhecida como oxicombustão, realiza-se queima do combustível fóssil com O<sub>2</sub> ao invés da utilização de ar, o que gera uma corrente de gás mais pura e não necessita a passagem por um sistema de purificação, tornando-se o sistema mais delicado (Anwar et al., 2018; Stanger, wall, 2011; Toftgaard et al., 2010)

O transporte é o processo realizado que liga a fonte de CO<sub>2</sub> ao sítio de armazenamento geológico, podendo o CO<sub>2</sub> ser transportado em estado líquido, sólido ou gasoso em gasodutos ou navios, dependendo da distância, respeitando as normas de segurança. Esta etapa é necessária quando a fonte emissora do CO<sub>2</sub> não se encontra no local do armazenamento do mesmo (Van der Meer, 2005). Transporte por dutos é a forma mais econômica para transportar grandes quantidades de CO<sub>2</sub> (Raza et al, 2018).

O armazenamento tem como objetivo manter o CO<sub>2</sub> aprisionado nas formações geológicas, evitando o contato com a atmosfera. Os locais para armazenamento de CO<sub>2</sub> devem ser selecionados conforme seus requisitos que incluem porosidade, permeabilidade, boa capacidade de vedação e ambiente geológico estável (Solomon, Carpenter e Flach (2008); Mangadlao et al, 2015; Sanchez e Sobolev, 2010; Hosseini et al, 2014). Os autores Stenhouse, Gale e Zhouu (2009) analisaram que as taxas

aceitáveis para vazamento de CO<sub>2</sub> podem variar entre 0,01% por ano a 0,001% por ano do volume total injetado.

A injeção de CO<sub>2</sub> deve ser acima do ponto crítico, caracterizado como temperatura de 31 °C e pressão 7,39 MPa e em profundidades maiores que 800 m, pois quanto maior a pressão mais denso é o CO<sub>2</sub> e menor será o volume ocupado e conseqüentemente maior a quantidade de CO<sub>2</sub> pode ser armazenado (Singh, 2004; Cunha e Santarosa, 2006; Gozapour et al, 2005). Os locais de armazenamento de CO<sub>2</sub> são frequentemente referidos como formações geológicas profundas com uma capacidade de armazenamento de 675–900 bilhões de toneladas (Ansarizadeh et al. 2015; Benson e Cole 2008). Uma vez injetado nos locais de armazenamento, o CO<sub>2</sub> deve ser monitorado cuidadosamente, pois pode apresentar diferentes fases sob diversas condições de temperatura e pressão.

É uma prática comum para a indústria de óleo e gás injetar CO<sub>2</sub> em formações geológicas profundas (reservatórios) para aumentar a produção de petróleo, processo conhecido como EOR. Quando esses reservatórios são completamente esgotados e verificados como locais de armazenamento geológico seguros, o sequestro de CO<sub>2</sub> é considerado como parte da tecnologia CCS no campo (Gaurina-Medimurec, 2010).

De acordo com o IPCC (2005), as opções de armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> são: injeção em reservatórios depletados de óleo e gás; o uso do CO<sub>2</sub> para a recuperação avançada de óleo e gás; injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios profundos saturados não usados de água salinas; injeção em camadas profundas de carvão mineral inexploráveis; uso do CO<sub>2</sub> na recuperação avançada de metano em jazidas de carvão mineral (ECBM- *Enhanced Coal Bed Methane*) e outras opções de formações basálticas, xisto betuminoso e cavernas.

Os aquíferos salinos possuem o maior potencial para o sequestro de CO<sub>2</sub> em meios geológicos em termos de volume, duração, viabilidade econômica e relativo baixo impacto ambiental (Bachu, 2000 e 2008; Gale, 2004; IPCC, 2005). De acordo com Gundogan et al., (2011), a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água da formação possui influência da salinidade diminuindo com o aumento da salinidade. Isto poderia ser uma

desvantagem para o armazenamento em aquíferos salinos. Mesmo assim é vantajoso em comparação com as demais formas de armazenamento geológico, devido sua ampla disponibilidade para implementação especialmente em regiões próximas, além possuir características de pressão e temperatura adequada para o armazenamento do CO<sub>2</sub> na fase supercrítica. Além disso, as altas pressões encontradas nos aquíferos indicam que os mesmos suportam as pressões de injeção de CO<sub>2</sub> (Bachu, 2000; IPCC, 2005; Hesse et al., 2008).

Davarazar et al., (2019) realizaram um estudo cientométrico de todas as publicações de pesquisa em CCS de 1990 a 2018 (29 anos), em todos os idiomas, indexadas no Thomson ISI Web of Science (WoS), além de diversas editoras de periódicos. “Armazenamento subterrâneo de CO<sub>2</sub>” e “reservatório de CO<sub>2</sub>” foram usados como palavras-chave na busca no resumo ou título dos artigos. Um total de 1280 documentos (principalmente artigos) foram encontrados e analisados criticamente para extrair mapas bibliográficos. Observaram que nenhum grupo de pesquisa ou autores estão bem conectados. Principalmente EUA e China (a primeira e a segunda na classificação das contribuições científicas globais) são os países que tem o maior número de indústrias ativas e são os líderes em publicações neste tema, como mostra a Figura 3.2. Este estudo mostra que para atingir as metas de combate as mudanças climáticas, a expansão de projetos de CCS e de estudos desta tecnologia são uma necessidade.

Há um total de 51 instalações CCS de grande escala em todo o mundo, das quais 19 estão em operação, 4 em construção e 28 em vários estágios de desenvolvimento. Estas instalações têm uma capacidade estimada de captura de cerca de 96 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Sleipner e In-Salah são os projetos CCS pioneiros. Sleipner, na Noruega, foi iniciado em 1996 para injetar CO<sub>2</sub> em um aquífero salino com capacidade de 0,9 Mt/ano. In-Salah, um projeto de demonstração em escala industrial de CCS localizado na Argélia, foi iniciado para testar a viabilidade de CCS para reinjeção de CO<sub>2</sub> em um aquífero com capacidade de 1,2 Mt / ano (Raza et al., 2018). Nas operações de exploração no Pré-Sal (Campo de Lula da Petrobras) tem sido realizada a separação da corrente rica em CO<sub>2</sub> na Unidade Estacionária de Produção (UEP) e o CO<sub>2</sub> tem sido reinjetado no reservatório, evitando a emissão para

a atmosfera. Este é o único projeto de CO<sub>2</sub>/EOR offshore em grande escala do mundo (0,7 Mt por ano). O gás injetado está atualmente em torno de 45% do gás produzido (ANP, 2020).

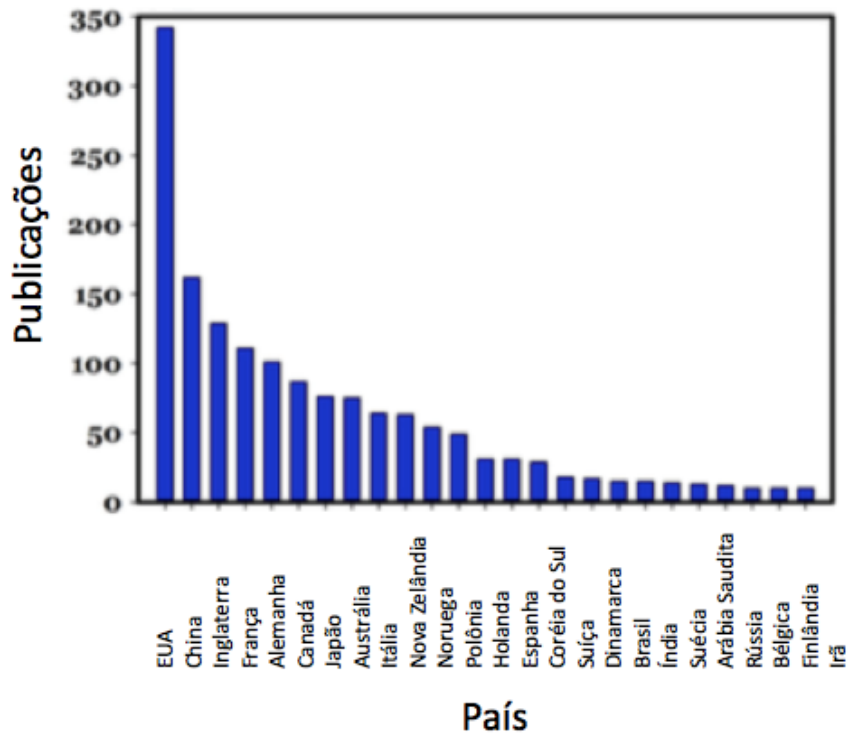


Figura 3.2. Número de publicações por países encontrados na busca usando as palavras-chave “Armazenamento subterrâneo de CO<sub>2</sub>” e “reservatório de CO<sub>2</sub>” (refere-se à publicações indexadas na Thomson ISI Web of Science (WoS), além de diversas editoras de periódicos) Davarazar et al. (2019).

### 3.3. Cimento para poços de petróleo

A cimentação é parte integrante das atividades de perfuração e representa uma das etapas mais críticas do processo. O poço é revestido por tubos de aço especial e entre o tubo e a formação rochosa é injetada a pasta de cimento. Assim que o mesmo é curado, estabelece-se um selo hidráulico que impede a migração de fluidos da formação para o interior do poço e para a superfície (Bourgoyne et al., 1986; Nelson 1990; Thomas, 2001).

O processo de execução do poço consiste, inicialmente, da perfuração com a utilização de equipamentos apropriados, seguido do revestimento metálico. Após esta etapa, ocorre a cimentação primária através da coluna de revestimento por meio da injeção da pasta de cimento Portland pelo interior do tubo metálico ocupando o espaço

anular, correspondente ao espaço do furo de perfuração na formação rochosa e as paredes do revestimento (Thomas, 2001).

Na indústria do petróleo, é comum o uso de água do mar para preparar pastas de cimento em poços localizados em alto mar. No entanto, a alta salinidade da água do mar pode também contribuir para a deterioração das pastas de cimento em longo prazo, principalmente pela difusão de cloretos e sulfatos para o interior das pastas, que tendem a reagir e formar compostos químicos de baixa estabilidade, ocasionando na degradação estrutural progressiva das mesmas (Weerdt et al., 2015).

As condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratado nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressão, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das pastas. A presença de grande quantidade de portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ricos em cálcio em pastas hidratadas são consideradas deletérias, resultando em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão (Luke, 2004).

Existem oito classes de cimentos listadas na norma API (*American Petroleum Institute*), categorizados com base em suas especificações e funcionalidades. A Tabela 3.1 mostra os principais tipos de cimento para poços de petróleo. Os cimentos classe G e H são os mais amplamente utilizados, pois possuem propriedades necessárias para condições de elevadas temperaturas e pressões a grandes profundidades. Conforme a NBR 9831: 2006, os cimentos classe G e classe H contém apenas gesso na composição, elemento este que retarda o tempo de pega da pasta. Dentre os requisitos químicos que devem ser controlados, destacam-se: os percentuais de perda de fogo, residuais insolúveis, de CaO livre, trióxido de enxofre, óxido de magnésio, de silicato tricálcico, aluminato tricálcico e de ferroaluminato tetracálcico (NBR 9831:2006). O cimento classe G possui menor tamanho de grão que o cimento H, implicando em uma maior velocidade de hidratação.

Tabela 3.1. Classes de cimentos Portland referente a sua profundidade e aplicação. Adaptado de API e Nelson (1990).

Classe	Profundidade de aplicação	Aplicação
A	Até 1830 m	Uso restrito revestimento superficial
B	Até 1830 m	Moderada resistência a sulfatos
C	Até 1830 m	Requerida resistência inicial
D	Poços até 3050 m	Temperatura moderadamente elevadas e altas pressões
E	De 1830 m a 4270 m	Pressão e temperatura elevadas
F	De 3050 m a 4880 m	Condições extremamente altas de temperatura e Pressão
G e H	Até 2440 m	Uso sem aditivos e podem ser usadas nas condições das classes A até E
J	De 3660 m a 4880 m	Condições de pressão e temperaturas muito elevadas

As pastas de cimento formuladas para a maioria das operações de cimentação devem apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o mais constante possível até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado – perda mínima do constituinte líquido da pasta de cimento, não apresentar separação de água livre ou decantação de sólidos no estado fluido e apresentar boa resistência à compressão (Balthar, 2010). Enfim, um bom cimento de poço deve ter um tempo de espessamento adequado, uma boa reologia e um baixo teor de água livre (Lesti et al. 2013).

Para atender as condições físico/químicas para as pastas de cimento se faz necessário o uso de aditivos químicos e/ou adições minerais nos compostos de cimento Portland com o objetivo de desenvolver bons resultados na resistência à compressão, isolamento adequado das zonas de exploração, redução da porosidade, aumento da estanqueidade e durabilidade que possibilita o aumento da vida útil do poço (Nelson, 1990; Pinto, 2007).

Poços abandonados e de injeção tem sido identificado como um dos prováveis caminhos de vazamento de CO<sub>2</sub>. Experiências da indústria de petróleo mostram que

o vazamento de CO<sub>2</sub> através de poço de injeção é resultante dos principais modos de falhas, bem como, da completação inapropriada e deterioração no revestimento, excesso de pressão, degradação do cimento, falha da válvula de segurança, tampões, dentre outros (IPCC, 2005).

De acordo com Gasda et al. (2004), o vazamento de CO<sub>2</sub> e de outro fluido pode ocorrer de diversas formas, bem como: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através do cimento como um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e) e, entre o cimento e a rocha (f), como está representado na Figura 3.4.

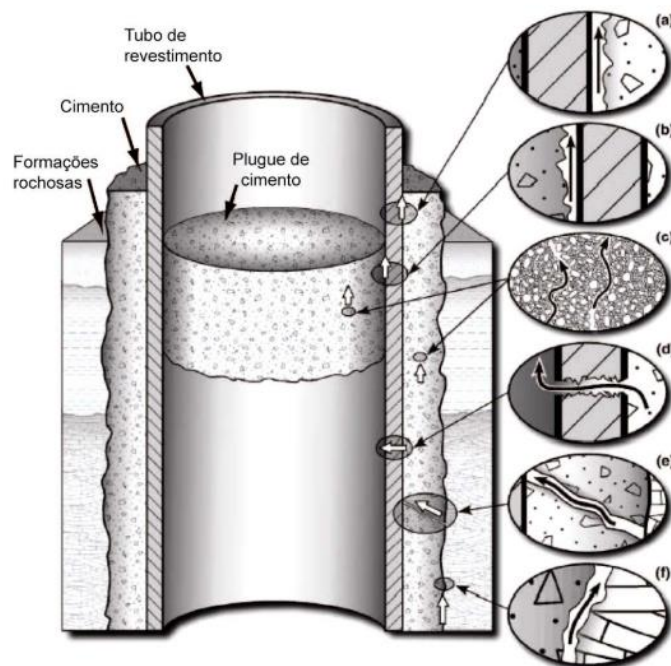


Figura 3.3. Formas de vazamento de CO<sub>2</sub> em poços de petróleo. Adaptado de Gasda et al. (2004).



### 3.4. Hidratação do Cimento Portland

Para Scrivener e Nonat (2011) a hidratação do cimento pode ser descrita como um processo de dissolução e precipitação. A fase anidra não se transforma na fase hidratada sem a passagem de íons na solução. Fatores como o tamanho das partículas e temperatura de hidratação, a reatividade dos compostos do cimento Portland com água é influenciada por suas estruturas cristalinas (Mehta e Monteiro, 1994). Quatro são componentes principais do cimento Portland, incluindo silicato tricálcico (C3S) ou alita, silicato dicálcico (C2S) ou belita, aluminato tricálcico (C3A) e ferro aluminatos (C4AF). A Tabela 3.2 mostra as principais propriedades destes compostos. O C3S constitui 50%-70% de todo clínquer.

Tabela 3.2 – Propriedades das fases C3S, C2S, C3A e C4AF do cimento Portland. Adaptado de Kattar e Almeida (1999); Neville (1997).

Propriedades	C3S	C2S	C3A	C4AF
Resistência em pequenas idades	Alta	Fraca	Boa	Fraca
Resistência em idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de Hidratação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Liberação de calor durante a hidratação	Média	Pequena	Grande	Média

A hidratação do cimento com água é uma reação química exotérmica e a temperatura gerada durante o processo de hidratação depende do calor total envolvido, da taxa de evolução e da eficiência térmica do sistema. Muitas reações diferentes ocorrem frequentemente ao mesmo tempo no processo.

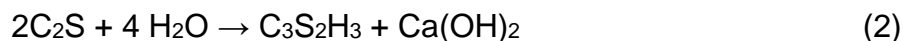
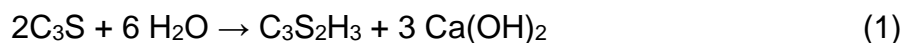
O silicato de cálcio hidratado (CSH), a portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ , e os sulfoaluminatos são os principais produtos decorrentes da hidratação do cimento Portland, sendo que CSH (na forma amorfa) e  $\text{Ca(OH)}_2$  correspondem a maior quantidade dos produtos. A resistência e a durabilidade da pasta de cimento

endurecida são atribuídas ao CSH. A Tabela 3.3. mostra os principais produtos de hidratação do cimento Portland, quantidade, formatos e características.

Tabela 3.3 – Produtos de hidratação, quantidade, formatos e características do cimento Portland. Adaptado de Mehta e Monteiro (2008).

Produto	Quantidade	Formas	Características
<b>Silicato de Cálcio Hidratado</b>	50% a 60% do volume de sólidos	Partículas de 1nm a 100nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arranjo irregular de lamelar entrelaçadas;</li> <li>• Criam espaços diferentes formas e tamanhos (5A a 25A)</li> <li>• Água capilar – vazios até 50 A</li> <li>• Água livre – nenhum efeito na evaporação.</li> <li>• Água adsorvida – ligada por pontes de hidrogênio (15A); liberada em 30% U.R, responsável pela retração de secagem.</li> </ul>
<b>Portlandita Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH</b>	20% a 25% de volume de sólidos	Cristais grandes prismas hexagonais 1µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sua contribuição para a resistência se dá por força de van der Waals</li> </ul>
<b>Sulfoaluminatos</b>	15% a 20% de volume de sólidos		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desempenham papel menos importante na resistência mecânica</li> <li>• Vulneráveis ao ataque por sulfatos</li> </ul>

O silicato tricálcico (C3S) é o componente mais abundante do cimento, hidratando mais rápido do que outros (Nelson 1990). Quando a água é misturada com o cimento, ocorre a hidratação do C3S e C2S como mostram as reações abaixo e a resistência à compressão se desenvolve (Omosebi et al. 2015):



As fases alita (C3S) e aluminato apresentam alto grau de reação, entre 40 e 60% para C3S e 20% a 80% para aluminato para um dia. Devido ao tempo de reatividade do C3S com a água ser rápido, este é o mais importante dos constituintes do cimento Portland para o desenvolvimento das propriedades mecânicas, sendo responsável pela resistência mecânica inicial do cimento entre 1 e 28 dias (Taylor, 1997; Kurdowski, 2014). Já a belita (C2S) apresenta reação lenta, com grau de reação menor que 20% entre 7 e 10 dias. Isto ocorre devido as altas concentrações de C3S inibirem a dissolução do C2S no processo de hidratação (Mehta e Monteiro, 2008).

A fase  $C_3A$  é importante, pois a sua presença aumenta a reatividade e com base nisso necessita da substituição de maior quantidade de sulfato de cálcio para retardar a pega (Vichot e Ollivier, 2008). O  $C_3A$  é o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação e é responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas no início da pega, bem como o tempo de endurecimento da pasta. Essa dependência resulta em propriedades indesejáveis ao cimento, como baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica com o conseqüente aumento do calor de hidratação. Um cimento de alta resistência aos sulfatos deve ter menos de 3% de  $C_3A$  para evitar a pega prematura nas condições de poço (Mehta e Monteiro, 2008).

A hidratação ferro aluminatos ( $C_4AF$ ) é semelhante ao aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), o qual forma etringita (cristais de cálcio trissulfoaluminato hidratado) quando reage com o gesso que é responsável pelo fenômeno da pega. Como resultado, a produção de cálcio-silicato-hidrato (CSH) é maior do que  $Ca(OH)_2$  devido à abundância de  $C_3S$ . O CSH é um componente muito importante, pois atua como o aglutinante do cimento sendo o principal componente responsável pela resistência do cimento endurecido.

Os compostos do cimento não se hidratam na mesma velocidade, os aluminatos são responsáveis pelo enrijecimento e pela solidificação, onde a hidratação ocorre rapidamente. Já os silicatos são responsáveis pela determinação das características do endurecimento e do desenvolvimento da resistência mecânica, ocorrendo a hidratação de maneira lenta (Kihara e Centurione, 2005; Mehta e Monteiro, 2006).

Com o aumento da espessura da camada de hidratos que são depositados sobre os grãos de cimento, ocorre a barreira do contato das moléculas de água com a superfície dos grãos de cimento. Logo, com maior tamanho dos grãos de cimento, ocasiona na impossibilidade de reação de hidratação completa em maiores idades, que justifica uma maior taxa de hidratação para cimentos com menor tamanho de grão e de maior área superficial (Nóbrega, 2008).

Pang et al (2013) estudaram a cinética de hidratação dos cimentos de poços de petróleo, Classe G e H, curados sob diferentes temperaturas (25 °C a 60 °C) e pressões (2 MPa a 45 MPa). Verificaram que a pressão de cura tem um efeito semelhante à temperatura de cura na cinética de hidratação do cimento, como ilustra a Figura 3.4. A energia de ativação aparente estimada dos diferentes cimentos a 2 MPa variou de 38,7 kJ / mol a 41,4 kJ / mol para a faixa de temperatura de 25 ° C a 40 ° C, e diminuiu um pouco com o aumento da temperatura e pressão de cura.

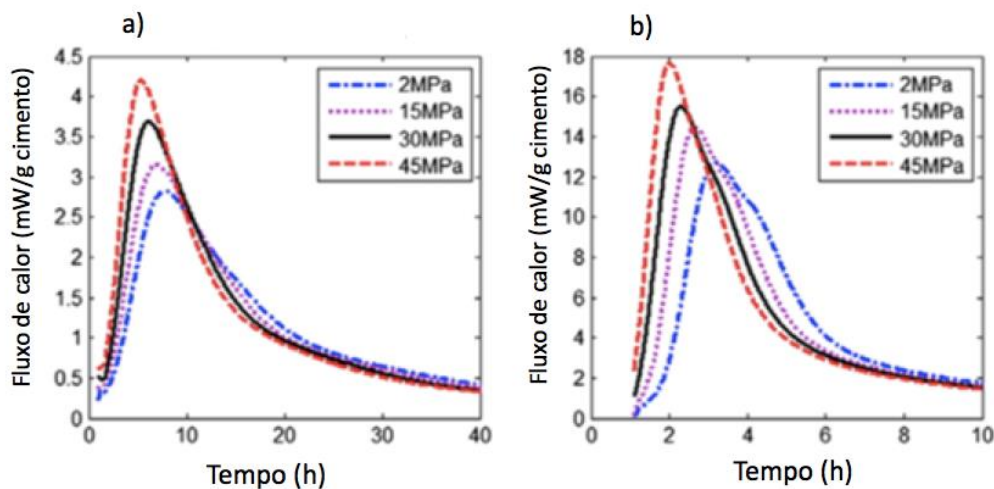


Figura 3.4. Efeito da pressão na cinética de hidratação do cimento classe H, com  $a/c=0,38$ , para as temperaturas de (a) 25°C e (b) 65°C. (Pang et al, 2013).

O efeito das nanopartículas na hidratação do cimento é ilustrado na Figura 3.5.

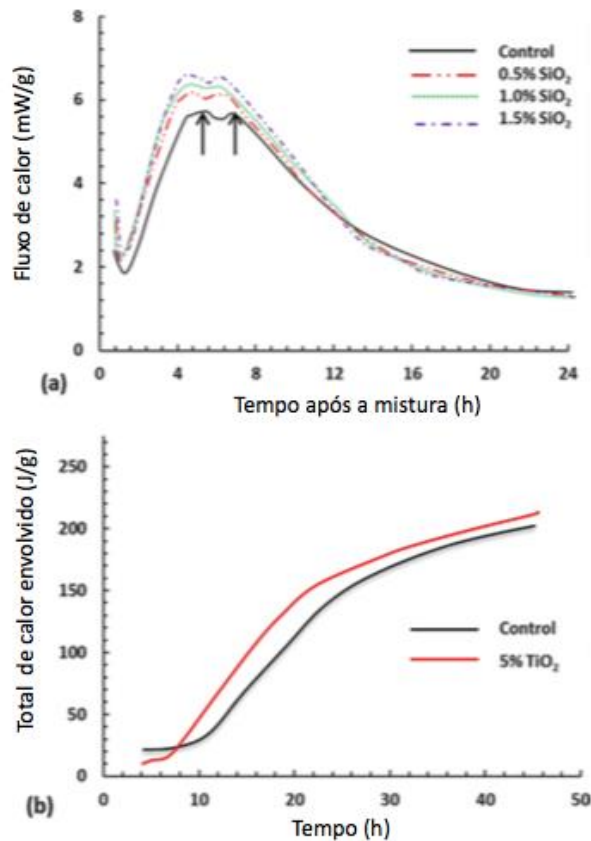


Figura 3.5. Influência da substituição de nano-SiO<sub>2</sub> (a) e nano-TiO<sub>2</sub> (b) no calor de hidratação de pastas de cimento.

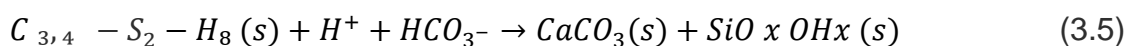
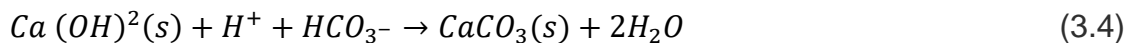
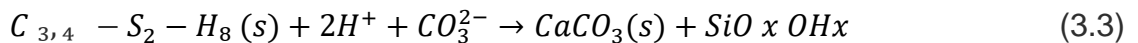
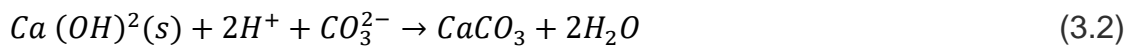
Quando a água é adicionada, a reação exotérmica entre o silicato tricálcico (C3S) e a água gera calor, e um primeiro pico de fluxo de calor pode ser visto (indicado por uma seta na Figura 3.5 (a), por causa da dissolução inicial de sólidos e rápida formação de etringita. O sulfato de cálcio, geralmente adicionado ao cimento na forma de gesso para retardar o processo exotérmico e reduzir o calor de hidratação, é consumido durante esta fase de reação. Quando todo o sulfato de cálcio é consumido, a taxa de reação da fase aluminato aumenta novamente, isso pode ser visto por outro pico exotérmico (Figura 3.5 (a)). Pode-se observar que a substituição de nano-SiO<sub>2</sub> promove um aumento no fluxo de calor e uma diminuição no tempo para atingir o valor máximo. Um comportamento similar é observado com substituição de nano-TiO<sub>2</sub> (Figura 3.5 (b)). O calor envolvido aumenta na presença de TiO<sub>2</sub>, mas o tempo para atingir os picos de reação de silicato e aluminato diminui, conforme mostrado na Figura 3.5 (b) (Paul et al., 2018). Outros estudos têm também mostrado que substituição de nanomateriais tem um efeito na aceleração da hidratação (Tiong et al., 2019).

### 3.5. Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO<sub>2</sub>

#### 3.5.1. Mecanismo de Degradação da pasta de Cimento em Presença de CO<sub>2</sub>

O processo de degradação da pasta de cimento para poços de petróleo em meios ricos em CO<sub>2</sub> tem sido bastante estudada (Duguid e Sherer, 2010; Kutchko, 2007 e 2008, Barlet-Gouédard, 2008; Bagheri, 2018; Matteo et al., 2018; Costa et al., 2018; Adeoye, 2019).

O processo de degradação do cimento está representado nas Reações (3.2) a (3.5). O ataque com ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) no cimento promove a carbonatação e posteriormente a dissolução destes carbonatos, gerando gel de sílica porosa pelo consumo de hidróxido de cálcio (Ca (OH)<sub>2</sub>) e em estágios mais avançados do silicato de cálcio hidratado (CSH). O gel de sílica amorfa está representado pela composição SiO<sub>x</sub> OH<sub>x</sub> e CSH como C<sub>3,4</sub>-S<sub>2</sub>-H<sub>8</sub>.



Nessas circunstâncias, o CaCO<sub>3</sub> atua como um filler e ocupa o espaço dos poros do cimento, causando uma redução significativa da porosidade. De fato, a formação de CaCO<sub>3</sub> não só diminui a porosidade e a permeabilidade por densificação da matriz cimentícia, mas também aumenta a resistência à compressão. Este processo, conhecido como carbonatação, é termodinamicamente favorecido e não pode ser evitado (Tiong et al., 2019).

Embora a carbonatação num estágio inicial melhore a resistência do cimento ao ataque de CO<sub>2</sub>, a precipitação de CaCO<sub>3</sub> poderia induzir fraturas além de promover expansão de volume, criando uma rota para o CO<sub>2</sub> migrar facilmente do local de armazenamento (Abid et al., 2015).

À medida que a portlandita é consumida, o  $\text{CaCO}_3$  começa a se dissolver do cimento, o que leva a uma lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  (processo de bicarbonatação da pasta), resultando na formação de gel de sílica amorfa. À medida que o pH da solução diminui, a presença de íons bicarbonato se torna dominante. As Reações 3.6 a 3.8 representam o processo de bicarbonatação (Thaulow et al., 2001).



Quando a água entra em contato com  $\text{CO}_2$  forma-se o ácido carbônico que reduz o pH da água dos poros do cimento e os produtos de hidratação ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e C-S-H do cimento acabam sendo dissolvidos pelo ambiente ácido o que ocasiona lixiviação e alteração na durabilidade do composto. (Fernández et al., 2004; Kutchko et al., 2007). Como resultado, a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta gradualmente e mais poros são criados dentro da matriz de cimento, o que pode levar à perda de isolamento zonal e migração de  $\text{CO}_2$  para a superfície e recursos subterrâneos. De acordo com Galíndez e Molinero (2010), a degradação em ambientes subterrâneos na presença de água que apresenta baixo teor de bicarbonato pode ser acelerada, relacionada à ausência do processo de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (calcita).

Na Figura 3.6 é possível visualizar as três zonas distintas da degradação, na qual para região 1 é possível analisar a dissolução da portlandita. A região 2, é composta de precipitados de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a região 3, possui menos porosidade e tal processo só acontece porque os poros são preenchidos por calcita, tornando o material mais duro e frágil (Kutchko et al., 2007). Rimmelé et al. (2008) quantificaram a evolução da porosidade aparente e confirmaram que a frente de carbonatação avança das bordas do núcleo de cimento, mesmo durante os primeiros dias de exposição. Resultados das análises por porosimetria de intrusão de mercúrio indicaram a existência de um estágio primário de selamento correspondente à carbonatação, seguido por uma fase de dissolução. Análises de MEV mostraram que durante as primeiras fases de ataque, até 3 semanas, o estágio de carbonatação era predominante e responsável por diminuir a porosidade, enquanto para tempos

maiores a frente de carbonatação já não era mais visível e atingiu o centro da amostra. Durante este período, a porosidade aumentou como resultado da dissolução do carbonato de cálcio formado.

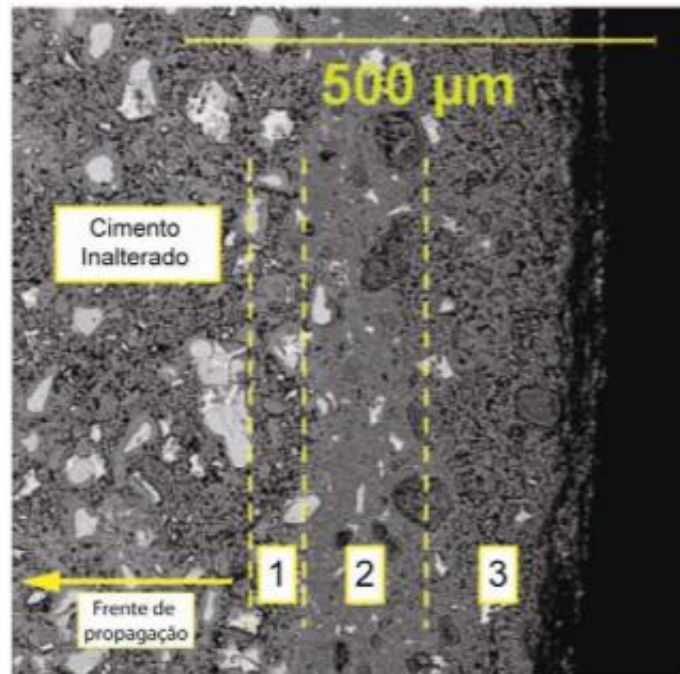


Figura 3.6. Análise microestrutural da pasta de cimento classe H exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico.  
Adaptado de Kutchko et al. (2007).

O avanço da frente de carbonatação e sua profundidade são uma função da pressão, temperatura, composição química do meio, composição do cimento, entre outras condições de contorno (Bagheri et al., 2018, Matteo et al., 2018).

### 3.5.2. Estudos da Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO<sub>2</sub>

Muitos estudos envolvendo experimentos de laboratório foram realizados para avaliar a integridade do cimento em ambientes ricos em CO<sub>2</sub> usando autoclaves para simular condições de armazenamento. Em alguns estudos, metade da autoclave é preenchido com água ou salmoura (*brine*), o qual é saturada com CO<sub>2</sub>, enquanto a metade superior contém apenas CO<sub>2</sub> supercrítico, que é conhecido como CO<sub>2</sub> úmido, como ilustrado na Figura 3.7.



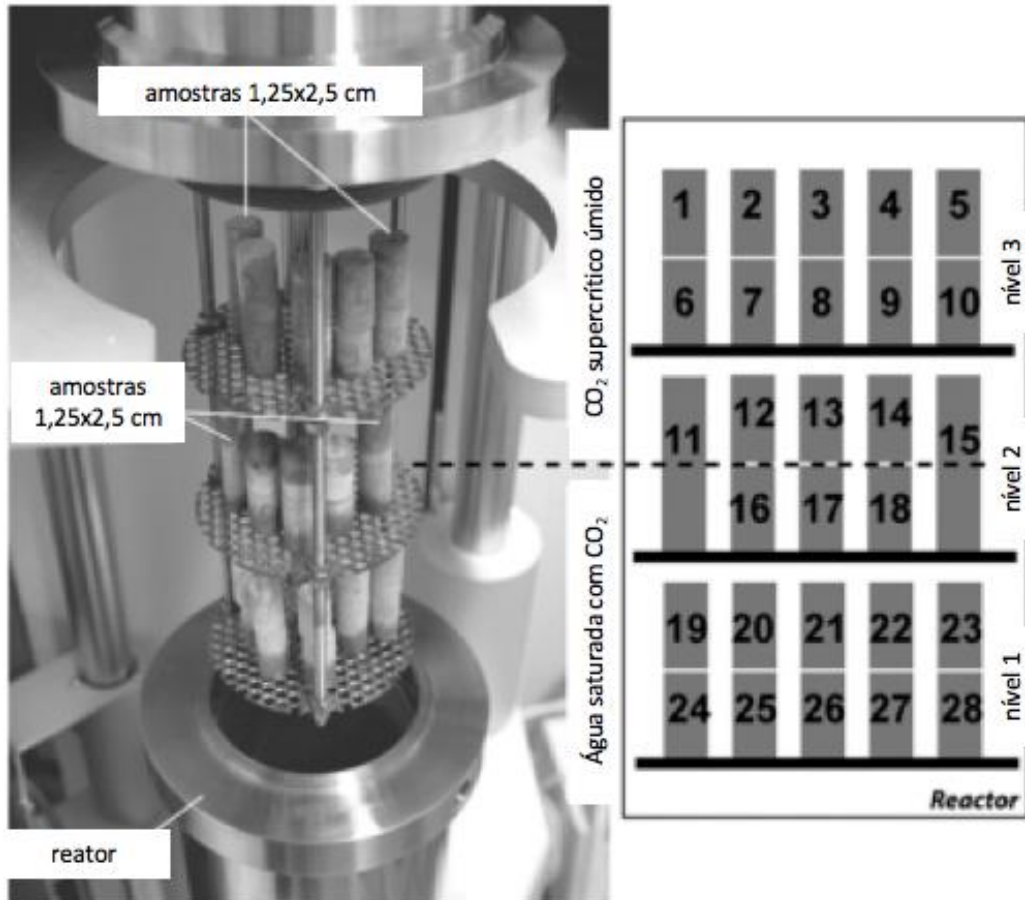


Figura 3.7. Foto do reator em posição aberta as amostras de cimento colocados em três níveis (esquerda). Esquema simplificado mostrando a disposição das 28 amostras dentro o reator. As amostras ficam expostas tanto em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido como (água ou salmoura) saturada com  $\text{CO}_2$  Barlet-Gouédard et al. (2009).

Em outros estudos, os testes são realizados em apenas um meio, em geral, água ou *brine* saturada com  $\text{CO}_2$ . O período dos experimentos varia de dias a um ano e em geral os testes são realizados sob a condição estática em que a quantidade de salmoura/água inicialmente adicionada é mantida (Barlet-Gouedard et al. 2009; Dalla Vecchia, 2009; Hastenplug, 2012; Moraes 2016; Kutchko et al. 2008). A razão para isto é que em alguns casos, principalmente após o período de injeção, o  $\text{CO}_2$  se move de forma lenta, sendo que a velocidade pode ser desprezada. No entanto, fenômenos de adjeção podem devido à presença de diferencial de pressão e gradiente térmico. Este fenômeno pode se dar através de fraturas ou rachaduras e vazios que permitem que os fluidos contendo  $\text{CO}_2$  migrem e entrem em contato com o cimento (Bagheri et al., 2018).

Deve-se notar que o emprego de água em vez de salmoura aceleraria a degradação do cimento devido a maior solubilidade do CO<sub>2</sub> na água. Barlet-Gouédard et al., (2009) compararam a degradação do cimento em água e solução de NaCl 0,4M e observaram uma queda substancial na taxa de carbonatação das amostras de cimento após 2 dias de exposição à salmoura saturada de CO<sub>2</sub> em comparação com água.

Kutchko et al. (2008) avaliaram o processo de degradação do cimento classe H em CO<sub>2</sub> supercrítico para temperatura de 50°C e pressão de 30,3 MPa durante 9 dias. Encontraram uma profundidade de penetração de cerca de 1,68 mm e 1,00 mm para CO<sub>2</sub> supercrítico e salmoura saturada com CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Laudet et al., (2011) realizaram testes de carbonatação usando cimento classe G em CO<sub>2</sub> supercrítico num período de 90 dias, à pressão de 8 MPa e duas temperaturas diferentes de 90 °C e 140 °C. Eles observaram que a frente de carbonatação avançou mais rapidamente na temperatura de 140 °C devido à natureza mineralógica dos hidratos formados. Estes autores enfatizaram que a temperatura e a pressão do poço devem ser monitoradas antes que a formulação da pasta de cimento seja estabelecida. Moraes (2012) também observou que a velocidade da degradação aumenta com a temperatura.

Uma boa cimentação pode fornecer uma boa barreira na prevenção de vazamento de CO<sub>2</sub>. Caso contrário, quaisquer defeitos na ligação entre o cimento e o tubo de revestimento de aço ou cimento e rocha podem produzir caminhos para migração e vazamento de CO<sub>2</sub>, como tem mostrado alguns trabalhos que realizaram testes de degradação usando amostras compostas de cimento/aço, rocha/cimento e rocha/cimento/aço (Dalla Vecchia et al. 2020, Mito et al. 2015, Ortiz, 2012 e 2017).

É de se considerar também que muitos poços abandonados foram cimentados usando cimentos modificados por aditivos, portanto, as propriedades químicas e físicas do cimento são em grande parte influenciadas pela presença de aditivos como aceleradores, retardadores, extensores, perda de fluido e aditivos de perda de circulação, e dispersantes. Todos esses fatores precisam ser considerados tanto nos

estudos experimentais, como nos de modelagem de alteração do cimento exposto a fluidos contendo CO<sub>2</sub>. Hastenpflug (2012) estudou a influência de alguns aditivos em pastas de cimento para poços na resistência à degradação por CO<sub>2</sub> e observou que eles exercem influência significativa. Porém, mais trabalhos experimentais sistemáticos são necessários para investigar o efeito de diferentes aditivos. Isso ajudará a se ter um melhor entendimento da integridade do poço no caso de vazamento de CO<sub>2</sub> da formação de armazenamento.

De acordo com Johnson et al., (2003), dentre as demais propriedades físicas, o tamanho do grão do cimento influencia no comportamento da degradação da pasta, pois grãos mais finos apresentam maior grau de carbonatação em maiores quantidade de água. A temperatura e pressão possuem influência no processo de cura gerando alteração na reologia da pasta, bem como alteração da viscosidade em ambientes para completação dos poços que podem comprometer a estrutura do poço (Scherer et al., 2010).

Costa et al., (2018) investigaram a influência do tempo de hidratação antes do contato com CO<sub>2</sub> na carbonatação em cimento classe G para poço de petróleo. Neste trabalho, três pastas com a mesma formulação foram investigadas. As amostras foram curadas por 8 h, 7 dias e 28 dias, antes do contato com dióxido de carbono, em banho termostático a temperatura de 40°C. Tempos de cura diferentes tiveram como objetivo simular o tempo anterior e o tempo posterior de contato entre o cimento e o CO<sub>2</sub>. Em autoclave, as amostras foram submetidas durante 30 dias em água saturada com CO<sub>2</sub> a 70°C e 13,8 MPa. Os resultados de carbonatação foram semelhantes para todas as condições de cura.

Conforme mencionado anteriormente, vários estudos concluíram que a maior preocupação com vazamentos vem da possibilidade dos poços apresentarem danos. Fraturas podem ocorrer devido a trabalhos de cimentação inadequados ou podem ser induzidas devido a presença de tensões no poço durante diferentes operações. Alguns estudos demonstraram que as interações entre CO<sub>2</sub>-cimento podem curar quimicamente essas fraturas por formação de precipitados de carbonato de cálcio na zona de dano, ou mecanicamente se o cimento reagido se deformar sob tensão de

compressão ou inchar, fechando o caminho de vazamento (Liteanu e Spiers, 2011; Cao, Karpyn e Li, 2015; Huerta, Hesse e Bryant, 2016)

Baseados nos estudos citados anteriormente, Iyer, Chen e Carroll (2020) conduziram centenas de simulações considerando condições operacionais realistas e danos que podem ocorrer em poços. O modelo usado neste estudo aplica fluxo bifásico de CO<sub>2</sub> supercrítico e salmoura através de fraturas, transporte advertido e difusivo ao longo da fratura, transporte difusivo dentro do cimento, reações químicas entre cimento e salmoura carbonatada e deformação mecânica do cimento sob tensão compressiva. Os resultados obtidos para as condições simuladas mostram que fraturas no cimento com aberturas na ordem de dezenas de microns selam, enquanto aquelas maiores que centenas de microns podem apresentar vazamento de longo prazo. Fraturas com aberturas entre 10 e 500  $\mu\text{m}$  levam de alguns dias a alguns anos para selar. Um critério de vedação foi desenvolvido para relacionar a abertura da fratura com o comprimento cimentado necessário para auto vedação, como ilustra a Figura 3.8. Intervalos cimentados mais longos podem selar grandes fraturas, no entanto, eles demoram mais para selar e pode vazar grandes volumes de CO<sub>2</sub> antes de ocorrer o selamento. Embora os resultados apresentados sejam sujeitos a incertezas pelas restrições impostas no modelo, este pode ser útil para a tomada de decisões relativas a questões relacionadas à integridade do poço.

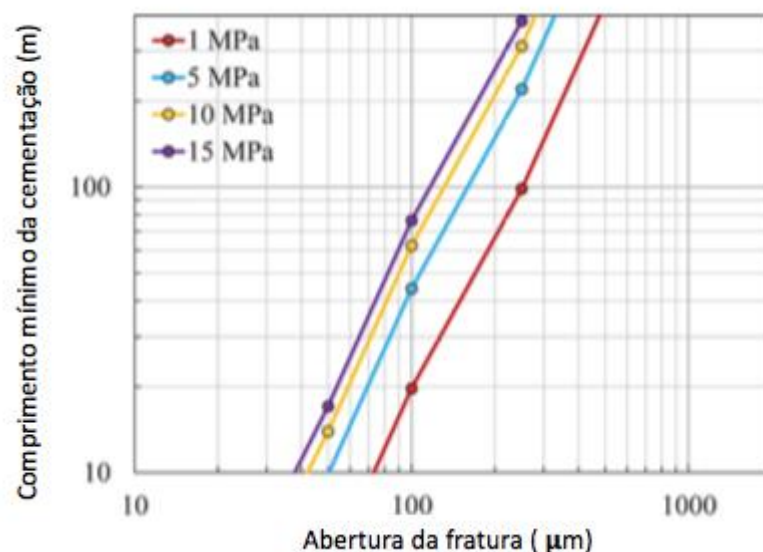


Figura 3.8. Comprimento de cimentação necessário para autovedação em função da abertura da fratura para diferentes pressões (Iyer, Chen e Carroll, 2020).

Carroll et al. (2016) menciona que ainda estamos nos estágios iniciais de compreensão de como a alteração química do cimento afeta a integridade do poço. Os estudos realizados em laboratório em geral mostram que a permeabilidade do cimento aumenta devido a reação com o  $\text{CO}_2$ , enquanto outros estudos de modelagem indicam que a permeabilidade do poço pode diminuir quando o cimento reage com o  $\text{CO}_2$ , diminuindo assim o risco de vazamento em poços abandonados (Cheshire et al, 2017). As interações geoquímicas e geomecânicas entre cimento de poço e o  $\text{CO}_2$  supercrítico ou salmoura saturada com  $\text{CO}_2$  podem, em algumas circunstâncias, promover a vedação e o fechamento de caminhos de vazamento. A vedação promovida por  $\text{CO}_2$  é função da abundância de portlandita e da porosidade do cimento, bem como das taxas de fluxo. Um entendimento mais completo dos mecanismos e limitações desse fenômeno de auto vedação é importante. No caso de utilização de poços antigos, se a documentação completa sobre de perfuração do poço e dos materiais e utilizados a construção do mesmo são conhecidas, se poderia reduzir a necessidade de recompletar os poços para fins de injeção de  $\text{CO}_2$ .

O enfoque de estudos mais recentes tem sido na substituição de materiais suplementares ao cimento para aumentar a resistência ao  $\text{CO}_2$ , como substituição de materiais pozolânicos e nanopartículas, entre outros. Efeitos da substituição de materiais pozolânicos e nanopartículas na resistência ao ataque por  $\text{CO}_2$  são abordados nos itens a seguir.

### **3.6. Adições em compósitos Cimentícios**

As adições minerais são utilizadas em substituição parcial ao cimento buscando modificar as propriedades dos materiais cimentícios para o estado fresco e estado endurecido. Dentre os benefícios da utilização das adições minerais, há a redução de clínquer no cimento Portland, diminuindo as emissões de  $\text{CO}_2$  proveniente da produção dos cimentos, além de proporcionar melhoria nas propriedades mecânicas da pasta (Nakanishi et al., 2014).

Normalmente, as pozolanas são usadas no cimento para poços de petróleo para reduzir o custo geral de cimentação, reduzir a densidade da pasta e aumentar a resistência mecânica para aplicações em poços que operam a altas temperaturas para compensar a retrogressão térmica do cimento (Bagheri et al., 2018).

### **3.6.1. Materiais pozolânicos**

Os materiais pozolânicos atuam por meio da alteração das características dos materiais cimentícios, modificando sua microestrutura, além das propriedades químicas e físicas, que refletem no comportamento mecânico do material. As alterações das propriedades dependem da finura das partículas constituintes, bem como a área superficial e das proporções entre os óxidos de ferro, óxido de alumínio e o óxido de silício (Cabral, 2011).

De acordo com a (NBR 12653, ABNT 92), os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos, que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando dividido e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio a temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Dentre os materiais pozolânicos, cita-se as cinzas da combustão do carvão mineral as cinzas da casca do arroz e as zeólitas. As cinzas da combustão do carvão mineral são provenientes de um subproduto industrial da queima do carvão mineral em termoelétricas para a geração energia elétrica. São definidos como materiais silicoaluminosos que reagem com o hidróxido de cálcio (CH), formando o silicato de cálcio hidratado (CSH) em matrizes de cimento (Hui et al., 2014). De acordo com Kocak e Nas (2014) que este material apresenta atividade pozolânica significativa em idades superiores aos 28 dias e resultados melhores para idade aos 91 dias, pois se deve ao maior consumo do hidróxido de cálcio resultante das reações de hidratação das pastas de cimento. As reações ocorrem de forma lenta, devido a baixa reatividade das cinzas da combustão de carvão mineral, principalmente nas idades iniciais da

cura, (Velázquez et al., 2016). De acordo com Aminu et al. (2017), quantidades excessivas de materiais pozolânicos e cinzas volantes promovem impacto negativo nas propriedades, gerando microfissuras na pasta de cimento.

Segundo Hoffmann (2010), o resíduo gerado na produção de arroz é composto por 92% teor de sílica, componente que possui elevada dureza, podendo ser utilizado na composição do cimento. Mehta (1992) concluiu que o uso de cinza de casca de arroz acelera o ganho da resistência mecânica e reduz a segregação e exsudação, facilitando a trabalhabilidade do composto.

Soares et al., (2015) fizeram uso de cinzas de biomassa da casca de arroz do agronegócio para substituição parcial do cimento classe G. Embora a casca de arroz contenha grande quantidade de material orgânico, ela possui em menor porcentagem material inorgânico rico em sílica. Neste estudo, o material pozolânico foi obtido a partir de dois processos diferentes: por calcinação e por lavagem com água quente. A atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz em pastas de cimento foi avaliada com adições de 10% e 20% na pasta de cimento, as quais foram curadas por 28 dias a 58 °C. Os resultados da análise térmica demonstraram que uma substituição de 20% de cinzas lavada em água quente causou uma redução de aproximadamente 73% da portlandita em relação à pasta padrão. As cinzas da casca de arroz produzida por ambos os processos reagem quimicamente com a portlandita produzindo hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) adicional, confirmando seu efeito como agente pozolânico. A cinza obtida por processo de lavagem à quente apresentou os melhores resultados como material pozolânico.

Dentre as alternativas para substituição no composto cimentício estão as zeólitas, permitindo reduzir o peso da estrutura da matriz sem prejudicar a resistência mecânica (Ahmadi e Shekarchi, 2010). Segundo Nagrockiene e Girskas (2016), as zeólitas por possuírem  $\text{SiO}_2$  ativo e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na sua composição acabam melhorando a resistência do concreto por meio da reação de  $\text{Ca(OH)}_2$  com pozolanas, bem como, formam produtos secundários, como álcalis e outros compostos. Sheng, Lin e Chung (2005), analisaram aumento na resistência à compressão em idades iniciais para

substituição com até 15% de zeólitas em cimento e devido a substituição do mesmo, foi possível reduzir o tempo de hidratação.

Abid et al. (2019) mostram o potencial de aplicação da cinza proveniente da queima de óleo de palma como material de substituição no cimento classe G. Foram avaliadas as alterações na densidade, fluido livre, reologia, resistência à compressão e microestrutura da matriz. Os resultados obtidos indicaram que cinza do óleo de palma possui uma superfície hidrofílica e pode retardar as reações pozolânicas. Embora esta não altere significativamente a reologia da pasta, é capaz de reduzir a viscosidade plástica. Após 24 horas e 9 meses de cura, o cimento classe G com substituição de 5% em peso de cinzas apresentou maior resistência à compressão que a pasta padrão (sem substituição de cinzas) com uma matriz muito consolidada.

Embora haja na literatura estudos envolvendo adições de materiais pozolânicos em cimentos para poços de petróleo como os relatados acima, poucos são os que avaliam o desempenho destes sistemas cimentícios em meios ricos em CO<sub>2</sub>.

Strazisar e Kutchko (2009) estudaram a influência da substituição de cinzas volantes na degradação do cimento classe H em condições de armazenamento geológico de carbono. Para tal, amostras com diferentes composições (35:65 e 65:35 em volume de cimento para cinzas), usando 2% em volume de bentonita como aditivo, foram submersas em solução de NaCl 1% saturada com CO<sub>2</sub> e expostas ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido a 15 MPa e 50 °C por diferentes períodos até 365 dias. Estes autores observaram que a velocidade de carbonatação é muito maior na presença de cinzas volantes. Contudo, eles constataram que o impacto nas propriedades físicas e na lixiviação do cálcio não foi tão pronunciado.

Strazisar e Kutchko (2009) observaram que a reação com CO<sub>2</sub> da pasta de cimento com material pozolânico foi notavelmente mais rápida do que o cimento puro, embora alterações nas propriedades físicas não tenham sido perceptível na pasta de cimento com pozolana.



Bjorge et al. (2019) estudaram as alterações microestruturais associadas à carbonatação de cimento classe G com e sem sílica em nas temperaturas de 90 °C e 120 °C. Cimentos para ambientes de poço com temperaturas acima de 110 °C são normalmente projetados com adições de sílica, como é o caso de muitos dos poços no Mar do Norte, uma região promissora para armazenamento geológico em larga escala de CO<sub>2</sub> de fontes europeias. Neste estudo, amostras de pastas de cimento sem e com substituição de 35% de sílica em peso foram expostas à salmoura saturada com CO<sub>2</sub> a 280 bar por uma semana. Após a exposição ao ambiente com CO<sub>2</sub>, observou-se a presença de região carbonatada e uma região bicarbonatada independente ou não da presença de sílica. Na amostra de cimento com sílica, a região carbonatada consistia em duas camadas distintas com uma região de interface áspera contendo características semelhantes a buracos de minhoca. A formação dessas duas camadas no cimento com sílica foi atribuída à dissolução e reprecipitação de carbonato de cálcio durante a exposição à salmoura saturada de CO<sub>2</sub>. Estes autores observaram também que a velocidade de carbonatação do cimento com sílica é muito maior do que a do cimento sem substituição de sílica. A diferença na velocidade do avanço da frente de carbonatação foi explicada principalmente pela diferença na permeabilidade.

Ledesma et al., (2020) estudaram a substituição de zeólitas e cinzas volantes nas propriedades do cimento classe G em água saturada com CO<sub>2</sub> simulando condições de armazenamento geológico de carbono. Os resultados indicam que se as partículas de material pozolânico estão distribuídas homoganeamente na matriz cimentícia, é possível atingir uma profundidade de carbonatação igual ou menor quando comparado com a pasta de cimento sem substituição. Adicionalmente, a maioria dos sistemas cimentícios com material pozolânico não exibiu perda expressiva na resistência à compressão após exposição a ambiente rico em CO<sub>2</sub> por até 14 dias. Pelo contrário, alguns sistemas de cimento com zeólita e cinza volante exibiram um aumento de resistência mecânica.

A captura e o co-sequestro geológico de gás ácido (uma mistura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) é uma abordagem de sequestro geológico que pode reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> e gás "ácido" contendo enxofre. Zhang et al. (2013 e 2014) investigaram os efeitos do co-

sequestro no cimento de poço com substituição de pozolana (cinzas volantes classe F). As amostras foram misturadas, curadas e expostas a misturas de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> sob condições de sequestro geológico de a 50 ° C e 15,1 MPa por vários períodos. As análises de microscopia, difração de raios X e teste de microdureza mostraram alteração significativa das amostras de cimento com pozolana após 28 dias de exposição a 21% molar de H<sub>2</sub>S em CO<sub>2</sub>. Resultados de amostras expostas por 28 dias também mostraram que as amostras com maior quantidade de pozolana (65% de pozolana em volume) permitiram penetrações mais rápidas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do que aquelas com menor quantidade de pozolana (35% de pozolanas em volume). o que não foi o caso das amostras com 35% em volume de pozolana. Além disso, os resultados do teste de microdureza mostraram que a região próxima à borda das amostras de pozolana a 35% em volume exibia uma microdureza maior que a da região central para a mesma amostra, enquanto as diferentes regiões das amostras de pozolana a 65% em volume exibiam valores de microdureza semelhantes. As amostras de cimento com pozolana alterada com 35% em volume de pozolana exibiram melhor desempenho quanto à resistência ao H<sub>2</sub>S do que as amostras com 65% em volume de pozolana (Zhang 2013). As taxas médias de avanço da frente de carbonatação foram de  $3,3 \times 10^{-3}$  mm / dia e  $3,2 \times 10^{-3}$  mm / dia para amostras de cimento expostas a uma solução de NaCl a 1% saturada com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, e aquelas em contato com uma mistura supercrítica de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, respectivamente. Os resultados também mostram que o H<sub>2</sub>S foi capaz de penetrar no núcleo do cimento com substituição de pozolana após 2,5 dias de exposição. O H<sub>2</sub>S penetra no cimento mais rapidamente que o CO<sub>2</sub> em ambientes aquosos. Por outro lado, em ambiente líquido supercrítico, o H<sub>2</sub>S e o CO<sub>2</sub> têm taxas de penetração semelhantes no cimento alterado por pozolana (Zhang, 2014).

### **3.6.2. Nanopartículas em Compostos Cimentícios**

A incorporação de nanopartículas em compósitos cimentícios vem sendo amplamente aplicada, e pesquisas recentes tem comprovado que há melhoraria nas propriedades mecânicas, bem como na durabilidade e trabalhabilidade destes materiais. Assim, o potencial de uso de nanopartículas na indústria da construção civil

tem sido muito explorado devido os benefícios gerados por estas partículas. Devido os diferentes tipos de nanopartículas, diferentes propriedades podem ser alcançadas (Nivethitha, 2016, Paul et al., 2018; Tiong, 2019).

Os benefícios do uso de nanopartículas, como nanossílica (nano-SiO<sub>2</sub>), nanoalumina (nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nanocompósitos de argila, óxido de nanotitânio (nano-TiO<sub>2</sub>), nanotubos de carbono (CNTs- *carbon nanotubes*) e escamas de nanovidro (NGFs- *nanoglass flakes*) tem sido amplamente investigados para aplicações no setor de construção (Abid et al. 2015; Jahangir e Kazemi 2014; Lee 2012; Ghadami et al. 2014; Moraes, 2016; Nivethitha, 2016, Paul et al., 2018; Tiong, 2019). No entanto, tem havido uma discussão muito limitada sobre suas aplicações potenciais nos setores de petróleo e gás, especialmente para aplicações em locais de sequestro de CO<sub>2</sub>.

É inegável que outros materiais suplementares podem melhorar o desempenho geral do cimento, se selecionados ou usados corretamente. No entanto, a melhoria alcançada pelos nanomateriais é significativamente maior do que com os outros materiais, principalmente por causa de sua grande área superficial específica, promovendo o processo de hidratação nos estágios iniciais pela alta reatividade e, dependendo do tipo de nanopartícula, tem-se grande atividade pozolânica. Os estudos mostram que quase todos os tipos de nanomateriais apresentam também efeito nanofiller, promovendo densificação da microestrutura, reduzindo a porosidade, e em alguns casos aumentando a resistência mecânica. No entanto, a combinação de duas ou mais nanopartículas pode levar à aglomeração e criar mudanças desfavoráveis nas propriedades do cimento (Paul et al., 2018; Tiong 2019).

Sanchez e Sobolev (2010) destacaram as seguintes principais vantagens de adicionar nanopartículas ao cimento:

- Nanopartículas preenchem os vazios entre os grãos de cimento, cessando o movimento da água “livre”;
- Nanopartículas bem dispersas podem acelerar a hidratação agindo como sítios de nucleação;
- Nanopartículas favorecem a formação de cristais pequenos e aglomerados mais uniformes de C-S-H;

- Nanopartículas podem fornecer efeitos de travamento e intertravamento entre os planos de deslizamento, o que melhora a tenacidade, cisalhamento, resistência à tração e à flexão dos materiais cimentícios;
- A elevada relação área de superfície/volume dos nanomateriais altera as reações químicas de hidratação do cimento e aumenta sua resistência mecânica.

Salienta-se que poucas são as pesquisas sobre desempenho de nanomateriais na área de durabilidade de compósitos cimentícios. A menor porosidade da matriz alcançada com a substituição de nanopartículas e seu impacto na condutividade, permeabilidade à água e oxigênio, corrosão por cloretos e carbonatação necessitam ser melhor investigados.

Embora o tamanho do grão das partículas interfira na área superficial e preenchimento de vazios no compósito, o método de dispersão das nanopartículas possui importância significativa, pois há a tendência de aglomeração das nanopartículas conforme há o aumento da substituição das mesmas. Portanto, deve-se observar que a natureza das nanopartículas, sua composição e dosagem podem causar algumas alterações desfavoráveis na matriz do cimento. Assim, deve-se tomar cuidado para garantir que as nanopartículas escolhidas para a cimentação de poços de petróleo não apresentem impacto negativo nas características físicas e mecânicas da pasta de cimento.

Na próxima seção, algumas das nanopartículas de óxidos metálicos mais comuns usadas na indústria de cimento e concreto são apresentadas e sua aplicação potencial para cimentação de poços de petróleo é discutida. Entretanto, salienta-se que são poucos os trabalhos de pesquisa realizados para modificar cimentos de poços de petróleo usando nanomateriais. Muitas vezes, as altas temperaturas e pressões prevalentes em poço requerem o uso de pastas de cimento particularmente resistentes, tanto sob o ponto de vista químico como mecânico, necessitando de aditivos tecnologicamente avançados para alcançar o isolamento adequado entre as zonas. Assim, pode-se presumir que nos próximos anos os nanomateriais serão úteis ao projetar pastas de cimento para vedar adequadamente os poços de produção e para fins de armazenamento geológico de carbono.

### 3.6.2.1. Nanossílica (*nano-SiO<sub>2</sub>*)

A nanopartícula mais estudada em compósitos cimentícios tem sido a nanossílica ( $\text{SiO}_2$ ) e é uma das nanopartículas de mais baixo custo (Tiong, 2019). Conforme Bjornstrom et al (2004), a nanossílica acelerou a dissolução do  $\text{C}_3\text{S}$  e devido à alta reatividade pela elevada área superficial foi gerada rápida formação de C-S-H. Bosque et al. (2013) também verificaram que a hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e a estrutura do C-S-H contendo nanossílica, resultou na aceleração da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  para as temperaturas de 25°C, 40°C e 65°C.

A nanossílica tem como característica o aumento da resistência à compressão, da resistência à penetração da água, da resistência à flexão e controla a lixiviação de cálcio, conforme Gaitero, Campillo and Guerrero, (2008). Hou et al. (2012) e Madani et al. (2012) também observaram que houve aumento na resistência inicial na pasta de cimento contendo nanossílica.

Ershadi et al. (2011) conduziram experimentos adicionando nanossílica ao cimento classe G usado na cimentação de poços de petróleo. A relação água-cimento usada foi de 0,6 visando produzir uma pasta de cimento com alta porosidade e permeabilidade e baixa resistência à compressão. Eles observaram que a substituição de nanossílica melhorou as propriedades reológicas e mecânicas da pasta, enquanto a porosidade e a permeabilidade diminuíram em 33 e 99%, respectivamente. Este comportamento foi atribuído ao efeito filler da nanossílica, que pode melhorar a microestrutura e promover reações pozolânicas adicionais.

Os resultados obtidos por Choolaei et al. (2012) também destacaram o grande aumento da resistência à compressão após a substituição de diferentes teores de nanossílica em um cimento Portland comum. Observaram que a porosidade e permeabilidade do cimento diminuiu com substituição de nanossílica. Eles concluíram que uma certa quantidade de nanossílica deve ser adicionada ao cimento para atingir a funcionalidade desejada. Uma conclusão muito semelhante foi feita por Mendes et al. (2014), pois observaram que uma quantidade maior de nanossílica reduz o

desempenho do cimento, enquanto uma pequena quantidade não promove alterações significativas. Choolaei et al. (2012) propuseram usar 1% em peso e Oltulu e Şahin (2011) sugeriram 2% em peso, enquanto Mendes et al. (2014) recomendaram 3% em peso de nanossílica para ser misturada ao cimento para ter o melhor desempenho. Contudo, essas adições aumentaram significativamente a viscosidade da pasta de cimento, evitando a separação de partículas de cimento.

Griffin et al. (2013) estudaram a substituição de nano-SiO<sub>2</sub> (1% e 3% em peso) na degradação do cimento de poços de petróleo em meio de salmoura carbonatada, mas realizaram os testes de degradação à pressão atmosférica em um reator de vidro a 50 °C. Jeong et al. (2018) substituíram o cimento classe G por nano-SiO<sub>2</sub> coloidal e realizaram testes de degradação em salmoura saturada com CO<sub>2</sub> a uma pressão de 10 MPa e 40 °C, mas testaram apenas uma quantidade de nano-SiO<sub>2</sub> (2% em peso). Ambos os estudos mostraram que a pasta de cimento combinada com n-SiO<sub>2</sub> teve um melhor desempenho na presença de CO<sub>2</sub>, como consequência da densificação da matriz promovida pela substituição de nano-SiO<sub>2</sub>.

Batista et al. (2020) realizaram testes de degradação do cimento classe G com diferentes teores de nano-SiO<sub>2</sub> (0, 1, 1,5 e 3% em peso) em água saturada com CO<sub>2</sub> simulando um poço de petróleo para armazenamento geológico de carbono de cerca de 1.500 m. A resistência química ao ataque por CO<sub>2</sub> e as propriedades mecânicas foram avaliadas pela aplicação de vários métodos de caracterização, a fim de melhor compreender o papel da nano-SiO<sub>2</sub> no cimento de poço de petróleo para aplicações em CCS.

A trabalhabilidade das pastas diminuiu com a substituição de nano-SiO<sub>2</sub> por ter menor em tamanho de partícula quando comparada ao cimento, aumentando a área de superfície dos sólidos e a reatividade com moléculas de água. A densidade dos sistemas cimentícios com nanossílica, medida por picnometria, não foi alterada significativamente comparada a pasta referência. Em todos os sistemas cimentícios, com e sem nano-SiO<sub>2</sub>, o mecanismo de carbonatação se deu na forma de várias frentes, como ilustrado na Figura 3.9. No entanto, a nanossílica influenciou a profundidade da camada carbonatada, no conteúdo de cálcio e silício da mesma, na

densidade, na rugosidade e na dureza. Este comportamento foi associado ao efeito pozolânico da nano-SiO<sub>2</sub> que é potencializado pela grande área de superfície das nanopartículas, reduzindo o tamanho e a quantidade dos cristais de portlandita e produzindo uma microestrutura mais compacta que melhora as propriedades da matriz cimentícia. A principal vantagem observada com a substituição de nano-SiO<sub>2</sub> é que o ataque de CO<sub>2</sub> não provoca mudanças bruscas na composição química, microestrutura, densidade e dureza.

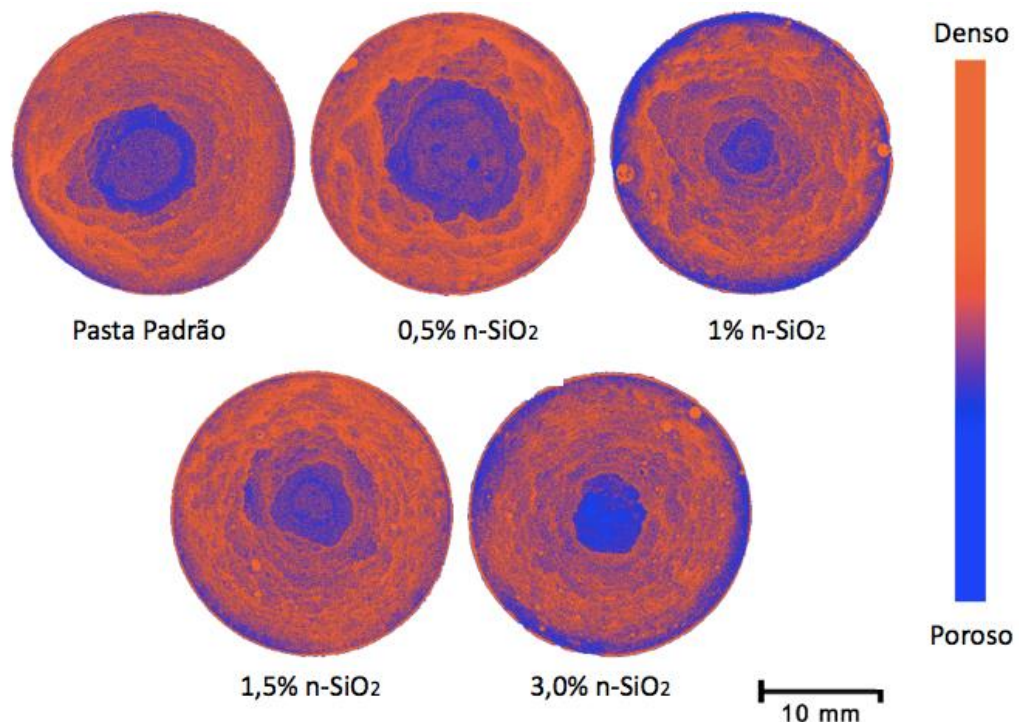


Figure 3.9. Microtomografia dos sistemas cimentícios com nanossilica após exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> por 56 dias (Batista et al., 2020).

Esse comportamento também foi confirmado por imagens de AFM, onde as frentes de carbonatação foram analisadas e a rugosidade medida. Como consequência, a perda de resistência à compressão após a reação com CO<sub>2</sub> em foi menor nos sistemas de cimento nano-SiO<sub>2</sub> quando comparada ao desempenho do cimento padrão, como ilustra a Figura 3.10. A quantidade de n-SiO<sub>2</sub> que deve ser adicionada ao cimento para ter o melhor desempenho variou com o tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. O cimento com 1,5% nano-SiO<sub>2</sub> apresentou a menor profundidade de carbonatação em 7 dias, enquanto o sistema de 0,5% n-SiO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho em tempo de exposição longo (56 dias). Após ser exposto ao CO<sub>2</sub> por um período mais longo, a quantidade de nano-SiO<sub>2</sub> não teve influência expressiva na

resistência à compressão, e todos os sistemas de cimento com nano-SiO<sub>2</sub> tiveram melhor desempenho do que o cimento padrão.

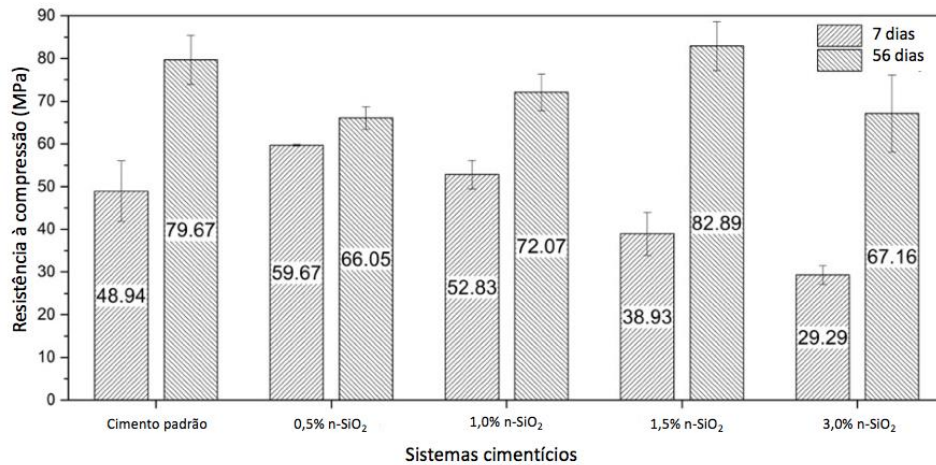


Figura 3.10. Resistência à compressão dos sistemas cimentícios com nanossílica após exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> por 7 e 56 dias (Batista et al., 2020).

### 3.6.2.2. Nanotitânio (*nano-TiO<sub>2</sub>*)

Ao contrário da nanossílica, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> não são reativas e não apresentam atividade pozolânica (Chen et al. 2012).

Zhang e Li (2011) realizaram testes com concreto e demonstraram que uma pequena quantidade de nano-TiO<sub>2</sub> pode ter um desempenho melhor do que adicionar uma grande quantidade. De acordo com estes autores, a substituição de 1% em peso de nano-TiO<sub>2</sub> aumenta a resistência à compressão em 118%. Essa quantidade também pode reduzir a porosidade de 11 para 9%. Concluíram também que quanto mais fina a estrutura dos poros do concreto, maior a resistência do concreto à penetração de cloretos.

Senff et al. (2012) prepararam amostras de argamassas de cimento com 12% em peso de nano-TiO<sub>2</sub> usando uma relação água/sólidos de 0,5. Eles observaram que o torque, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica das argamassas



aumentam significativamente com essa modificação. No entanto, as mudanças nas propriedades mecânicas, como a resistência à compressão, não foram significativas.

De acordo com o estudo realizado por Meng et al. (2012), onde 0, 5 e 10% em peso de nano-TiO<sub>2</sub> foram misturados ao cimento, a resistência à compressão diminuiu quando 10% em peso de dióxido de nano-TiO<sub>2</sub> foi adicionado ao cimento. Resultados semelhantes foram mostrados por Nicolás-Perez et al. (2017), em que após 28 dias de cura, o aumento da quantidade de nano-TiO<sub>2</sub> no cimento diminuiu a resistência à compressão. Já Chen et al. (2012) usaram uma porcentagem semelhante à de Meng et al. (2012) e mostraram que a resistência à de compressão aumenta em todas as idades.

Feng et al. (2013) estudaram a pasta de cimento Portland nano modificada com TiO<sub>2</sub> em teores de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5% em massa usando uma relação água/cimento de 0,4. A resistência à flexão dos compósitos à base de cimento foi testada e as superfícies de fratura foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resistência à flexão da pasta de cimento Portland nano modificada atingiu o maior valor com dosagem de 1,0% de nano-TiO<sub>2</sub>. A análise de MEV mostrou que a substituição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> diminuiu muito a quantidade de microfissuras internas na pasta de cimento. Um novo tipo de produto de hidratação em forma de agulha foi observado e seu potencial mecanismo de crescimento foi proposto. A microscopia de força atômica também foi utilizada para observar a microestrutura da pasta de cimento Portland nano modificada, e os resultados mostraram que a nanorrigidez das pastas de cimento com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi muito menor do que sem a substituição de nanopartículas. Em resumo, a substituição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no cimento não só levou a uma pasta de cimento endurecida mais densa, mas também alterou a morfologia e a composição química dos produtos de hidratação do cimento.

O nano-TiO<sub>2</sub> não possui atividade pozolânica, mas possui propriedades fotocatalíticas que poderiam ajudar a diminuir a migração de CO<sub>2</sub>. No entanto, o TiO<sub>2</sub> poderia não ser adequado para aplicações CCS devido à sua instabilidade em condições de alta temperatura e alta pressão (Tiong, 2019). Porém, não há nenhum estudo relatado na literatura envolvendo substituição de nano-TiO<sub>2</sub> em cimentos para

poços de petróleo, bem como avaliação da resistência ao ataque por CO<sub>2</sub> em elevadas pressões e temperaturas.

### 3.6.2.3. *Nanoferro (nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Nanozinco (nano-ZnO)*

A resistência mecânica da pasta de cimento com substituição de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nano-SiO<sub>2</sub> foi investigada por Li et al. (2004). Em todas as misturas, a proporção de água-sólidos (a/s) foi de 0,5. Tanto o nano-SiO<sub>2</sub> quanto o nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram usados em teores de 3%, 5% e 10% em peso. As resistências à compressão e à flexão em 7 e 28 dias foram testadas usando corpos de prova prismáticos. Aos 7 dias a resistência à compressão aumentou em 23%, 17%, 20% e aos 28 dias cerca de 26%, 15%, 4% para amostras com 3%, 5% e 10% de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, em comparação com amostras de referência. Enquanto com nano-SiO<sub>2</sub> esses valores foram cerca de 6%, 20%, 20% e 14%, 17%, 26%.

Yazadi et al. (2011) realizaram um estudo de resistência à compressão e à tração de argamassas de cimento contendo nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas quantidades de 1, 3 e 5% em peso de cimento. Os resultados mostram que as propriedades mecânicas de amostras com 1% e 3% de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram superiores que argamassa de cimento comum. O aumento na resistência foi atribuído ao efeito filler produzido pelas nanopartículas que produzem uma microestrutura mais compacta e também devido à redução na quantidade e no tamanho dos cristais de Ca(OH)<sub>2</sub> que preenchem os vazios da estrutura do C-S-H, além da estrutura do produto hidratado ser mais compacta e mais densa. Contudo, a substituição de 5% de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a uma redução na resistência, a qual foi atribuída a formação de aglomerados de nanopartículas.

Com uso de nano óxido de zinco (ZnO), segundo Nochaiya et al. (2015), houve aumento de água livre, enquanto o tempo de endurecimento da pasta de cimento foi prolongado em comparação a paste de referência.

#### 3.6.2.4. Nanoalumina (*nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*)

Em geral, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um óxido anfotérico e ocorre na natureza como o mineral coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), diásporo ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); e mais comumente como bauxita, que é uma forma impura de gibbsita que apresenta estrutura hexagonal. A alumina pode apresentar diferentes fases cristalográficas, sendo a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a mais estável termodinamicamente. Porém, outras fases podem estar presentes a temperatura ambiente, como é o caso da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que a fase mais empregada nos compósitos cimentícios. Esta fase tem elevada área superficial específica devido a sua estrutura (área superficial específica da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é  $7\text{ m}^2/\text{g}$  enquanto da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é de  $150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ) e baixa cristalinidade. A fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta estrutura cúbica distorcida formada por átomos de oxigênio com íons de alumínio distribuídos simetricamente nos interstícios octaédricos e tetraédricos (Mamani, 2009; Said e Riad, 2020; Santos 2016). A estrutura cristalina da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e os picos característicos de DRX (difração de raios X) são mostrados na Figura 3.11 (Santos, 2016).

Oltulu e Şahin (2011) estudaram os efeitos isolados e combinados das nanopartículas de nanoalumina e nanossílica na resistência e na permeabilidade capilar de argamassas contendo sílica ativa. Neste estudo realizaram adições de 0,5, 1,25 e 2,5% em peso de nanopartículas e testaram a resistência à compressão nos estágios iniciais (3 e 7 dias), aos 28 dias e final (56 e 180 dias), enquanto a permeabilidade capilar só foi determinada após 180 dias. Os melhores resultados alcançados para a resistência à compressão e permeabilidade capilar foram para o teor de 1,25% em peso de nanoalumina. Concluíram ainda que a nanoalumina é uma opção melhor em comparação à nanossílica quando se trata de melhorias nas propriedades físicas e mecânicas do cimento. Eles também indicaram que uma combinação dessas duas nanopartículas poderia levar à aglomeração e reduziria o desempenho geral da argamassa de cimento. Posteriormente, em um estudo semelhante, estes mesmos autores (Oltulu e Şahin, 2013) destacaram que 1,25% em peso de nanopartículas (de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nano- $\text{SiO}_2$  e nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) seria o suficiente para maximizar a resistência à compressão e minimizar a permeabilidade de argamassas contendo sílica volante.

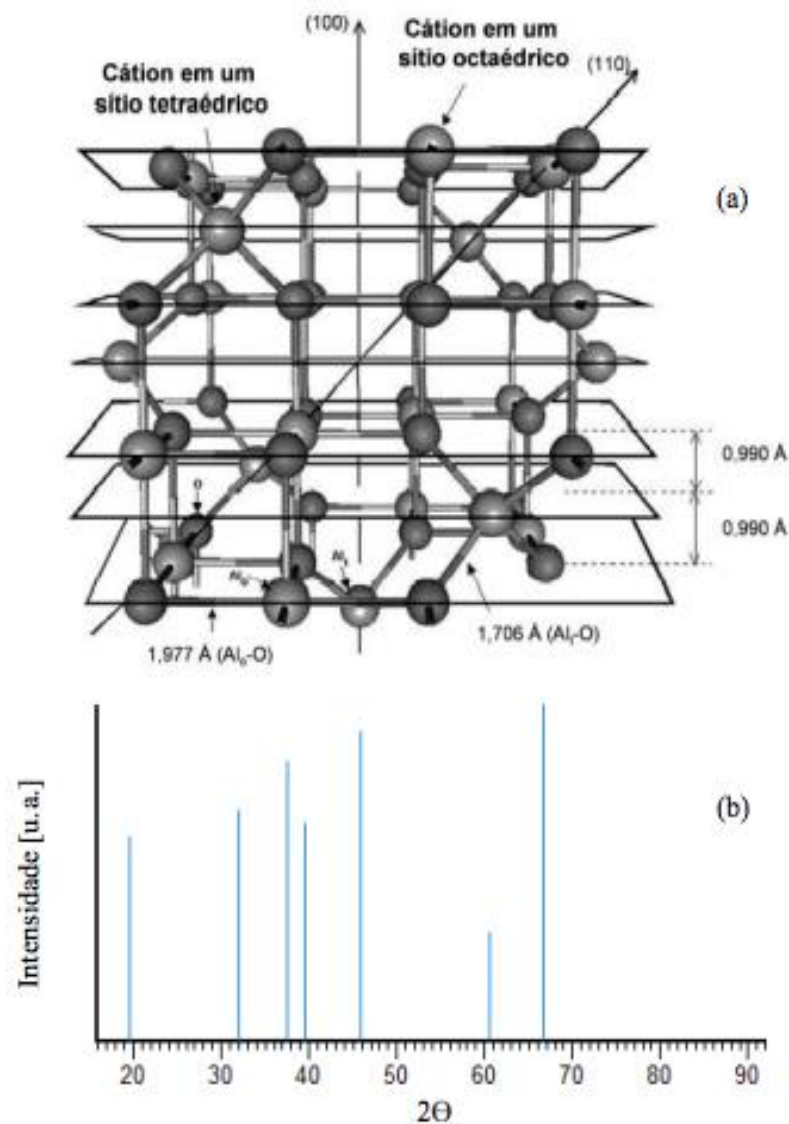


Figura 3.11. (a) Estrutura cristalina da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (b) espectro característico de DRX (difração de raios X). (Santos, 2016).

Tsampali et al. (2019) realizaram também um estudo comparativo do uso de nanosílica e nanoalumina em pastas de cimento, investigando a influência das mesmas na microestrutura, propriedades físicas e mecânicas. Os teores de nanopartículas adicionados foram de 1,5% e 3%. A substituição de nanopartículas diminuiu a trabalhabilidade, aumentou a densidade e reduziu a porosidade dos compósitos, além de contribuir para a nucleação durante o processo de hidratação reduzindo a quantidade de portlandita devido à reação pozolânica e formando mais compostos CSH. A nanoalumina apresentou melhor desempenho em termos de resistência à compressão que a nanosílica.

Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014) verificaram as microestruturas da pasta de cimento Portland comum, contendo 2% e 4% em peso de nanoalumina com 99,75% de pureza e tamanho médio das partículas de 27 a 43 nm, para idades de 1,3 e 7 dias. Pela análise de difração por raios X (DRX) foram encontradas as fases etringita, portlandita, alita, berlia e gesso na mistura e concluíram que não houve formação de nenhuma nova fase cristalina com substituição de nanoalumina. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram encontradas formações de CSH e etringita nas pastas quando curadas por 1 dia, contendo 0%, 2% e 4% em peso de substituição de nanoalumina. Foi também observada a presença de cristais maiores de portlandita em teores de 2% e 4% em peso aos 7 dias, como ilustrado na Figura 3.7. Nas imagens da Figura 3.12 (e), (f), (h) e (i) é possível observar a aglomeração das partículas de nanoalumina. Os autores caracterizaram através da análise por DRX, a nanoalumina e o cimento Portland, comum como mostrado na Figura 3.13, e observaram que coríndon é o mineral com maior presença na composição da nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

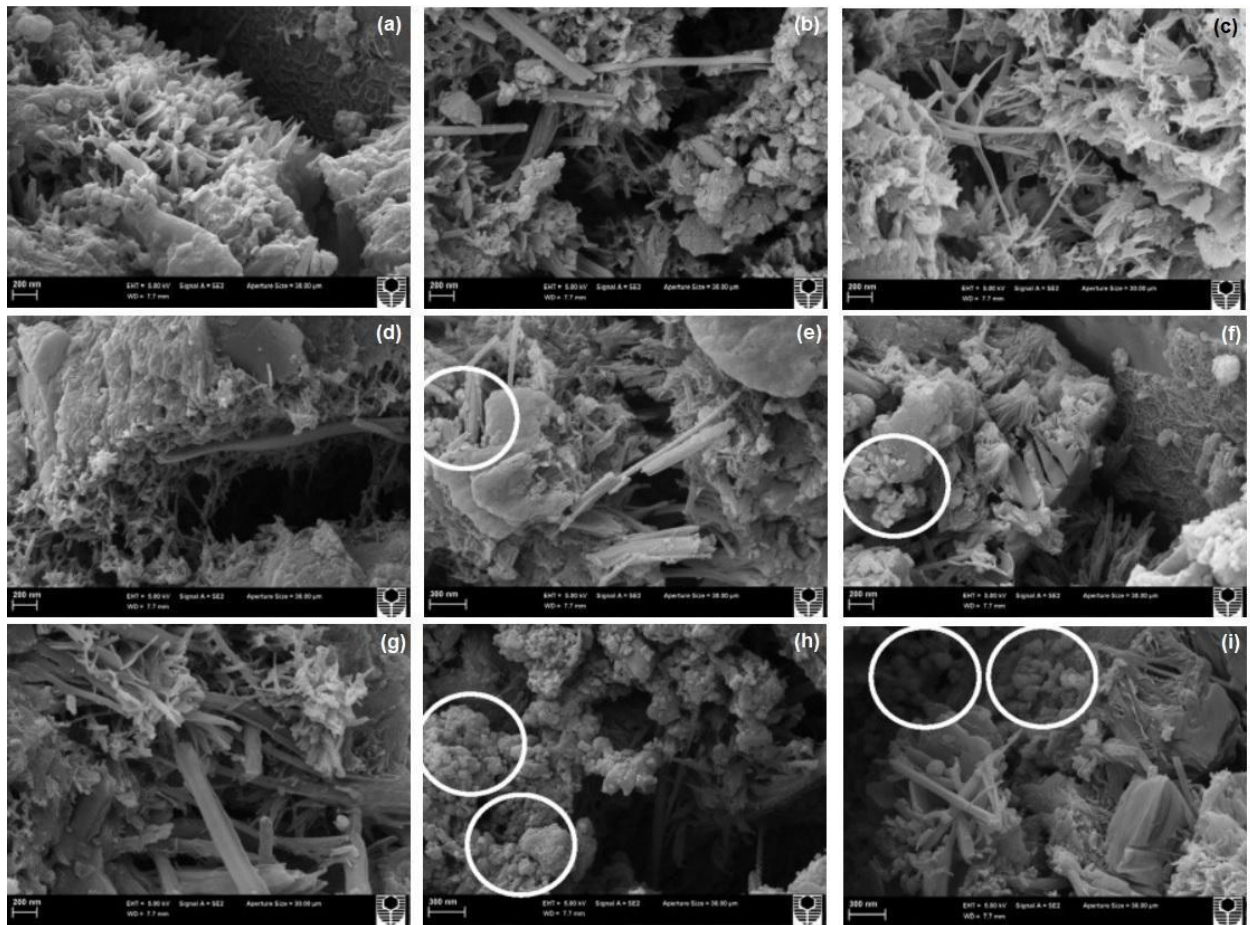


Figura 3.12 – Análise MEV contendo 0%, 2% e 4% de nanoalumina aos 1, 3 e 7 dias. (a) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (b) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (c) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 1 dia; (d) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (e) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (f) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3 dias; (g) 0% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias; (h) 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias e (i) 4% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 7 dias (Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz, 2014).

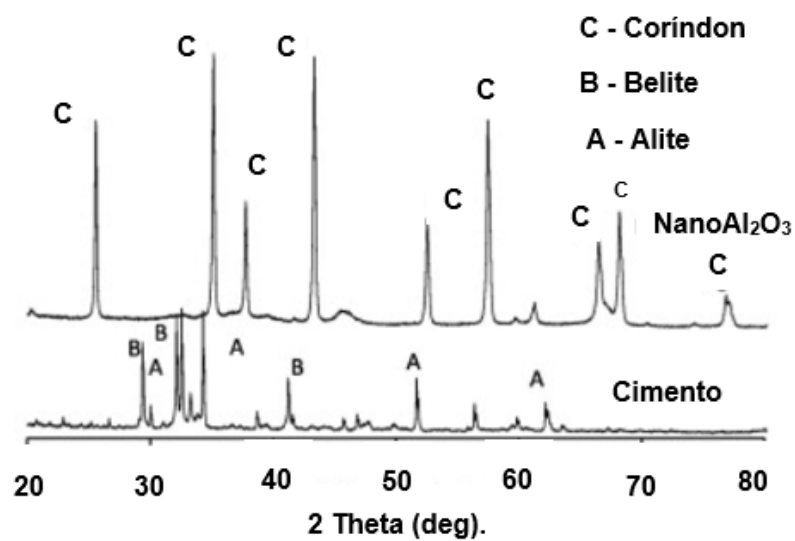


Figura 3.13 – Análise de DRX da nanoalumina e cimento. Adaptado de Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014).

Mendes et al. (2014) também apontaram que a nanoalumina melhora a resistência à abrasão e ao choque térmico, bem como a resistência a quaisquer mudanças drásticas de temperatura.

Heikal et al. (2015) substituíram parcialmente o cimento por 1, 2, 4 e 6% em peso de nanoalumina para estudar a influência das nanopartículas na resistência das pastas de cimento. O superplastificante à base de policarboxilato também foi usado como parte deste estudo para manter a reologia da pasta de cimento. As amostras foram curadas por 28 dias em banho-termostatizado e os resultados revelaram que a substituição de nanoalumina melhora a hidratação do cimento ao acelerar os tempos de pega inicial e final. A resistência à compressão também foi aumentada para a pasta com superplastificante. Eles concluíram que 1% em peso de nanoalumina é a quantidade ideal para atingir as propriedades desejadas.

Zhan et al, (2019) observaram que a substituição de partículas de nanoalumina melhora a hidratação do cimento para as idades iniciais em comparação as idades mais avançadas. Concluíram também, que com 4% de substituição de nanoalumina na pasta de cimento foi obtido 50% melhora na resistência à compressão em comparação a pasta de cimento de referência, como é possível analisar na Figura 3.14.

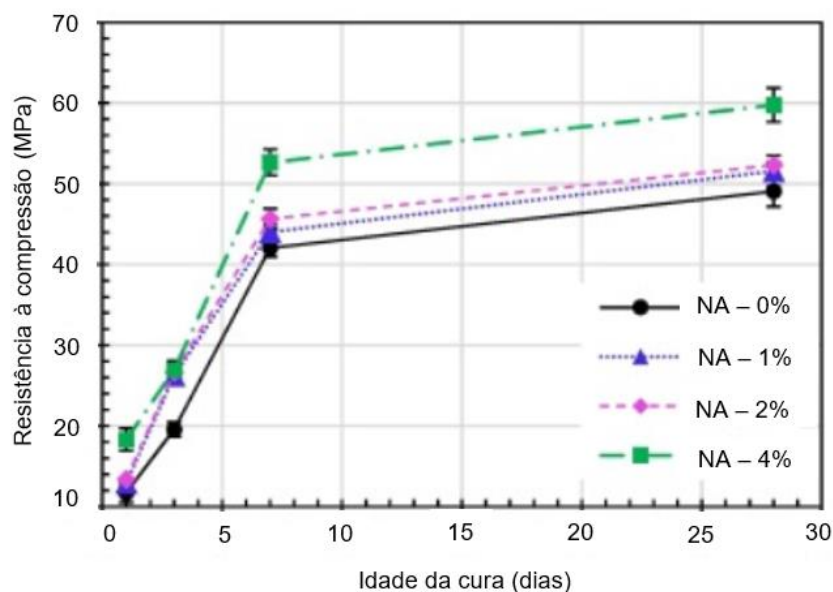


Figura 3.14 - Resistência à compressão com teores de dosagens de nanoalumina (NA) em pasta de cimento até 28 dias. Adaptado de Zhan et al. (2019)

Gowda et al. (2017) estudaram o efeito da nanoalumina na trabalhabilidade e resistência à compressão em argamassas a temperatura elevada (300°C, 450°C e 600°C). Para este fim, adicionaram 1%, 3% e 5% de nanoalumina e observaram que a substituição de nanoalumina promoveu um aumento moderado na resistência à compressão e aumento substancial nas propriedades de resistência ao fogo da argamassa de cimento. No entanto, foi observada uma diminuição na trabalhabilidade à medida que o teor de nanoalumina aumentou. Considerando todos os resultados, o teor de 3% de nanoalumina foi considerado um teor ótimo.

Rzepka e Kedzierski (2020) estudaram as propriedades de pastas de cimento para poços (cimento classe G) contendo entre 1% e 3% de nanoalumina, 0,5% e 1% de nanossílica, e aproximadamente 0,1% de nanotubos de carbono. A relação a/c utilizada foi entre 0,44 e 0,49 e alguns aditivos foram adicionados para alcançar densidade para as pastas no estado fresco de 1,80–1,95 g/cm<sup>3</sup>. Um pequeno aumento na densidade das pastas foi observado com um aumento na concentração de nanoalumina. A resistência à compressão foi medida após 2, 7, 14 e 28 dias de cura na temperatura de 60 °C e pressão de 25 MPa. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 3.15.

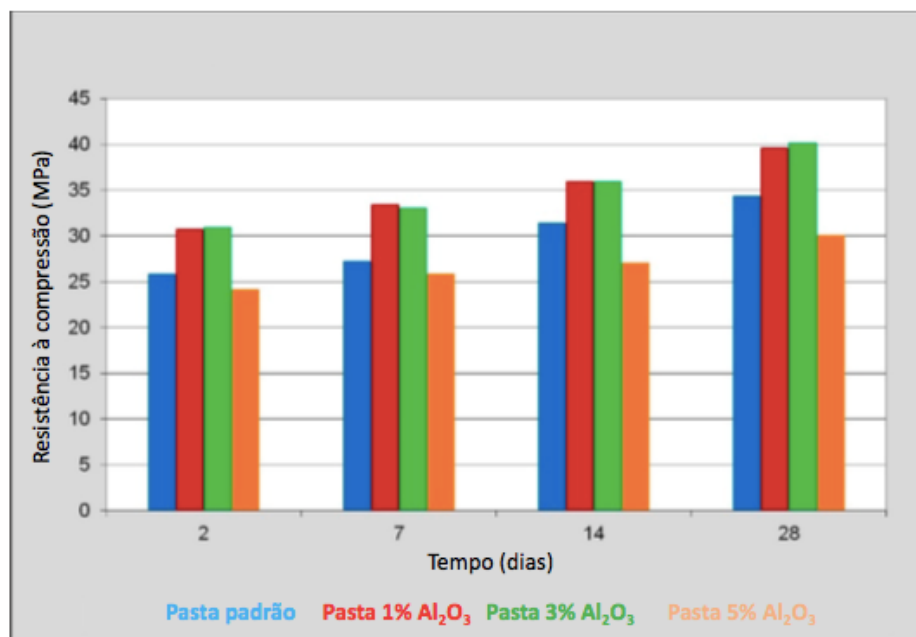
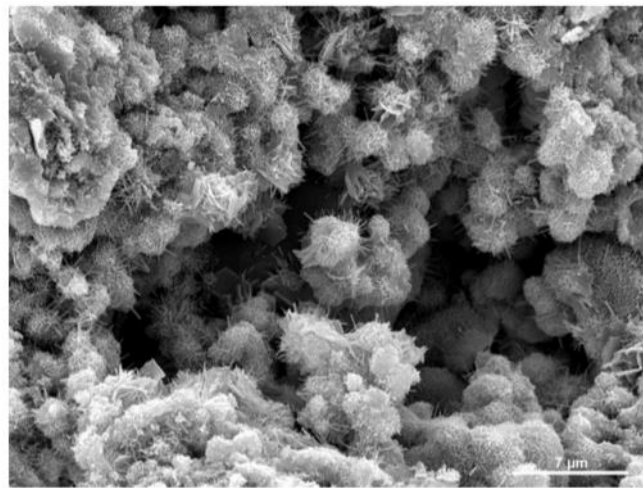


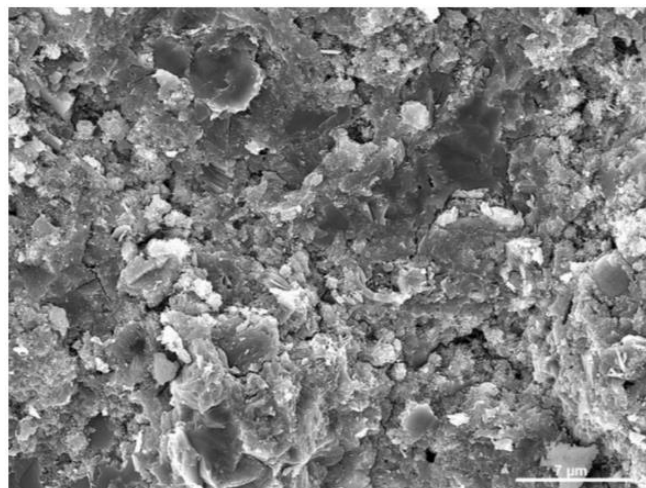
Figura 3.15- Resistência à compressão do cimento classe G sem e com substituição de diferentes teores de nanoalumina após 2, 7, 14 e 28 dias de cura na temperatura de 60 °C e pressão de 25 MPa (Rzepka e Kedzierski, 2020).



A pasta contendo 3% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou resistência mais elevada, sendo que após 28 dias atingiu 40 MPa. Além disso, ressalta-se que a pasta endurecida com uma concentração maior (5%) de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi a que apresentou a menor resistência à compressão entre as amostras testadas. Este fato foi explicado por dificuldades na distribuição uniforme de grandes quantidades de nanopartículas na pasta e na possível geração de aglomerados. Pode-se observar que a matriz de cimento modificada com nanocomponentes é excepcionalmente compacta e não são observadas áreas de macroporos (Figura 3.16).



(a)



(b)

Figura 3.16- Imagens de MEV do cimento classe G sem e com substituição de 3% nanoalumina. Magnificação 1300X. (Rzepka e Kedzierski, 2020).

Estes mesmos autores (Rzepka e Kedzierski, 2020), observaram também por meio de análise de MEV, Figura 3.16, que o cimento modificado pela substituição de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou uma microestrutura mais uniforme, compacta e com menos porosidade do que a pasta sem substituição de nanopartículas. De todas as formulações testadas, a formulação contendo 0,1% de nano tubos de carbono foi a que alcançou mais alta resistência à compressão (50 MPa aos 28 dias). Para amostras com uma substituição de 0,5% de n- $\text{SiO}_2$ , a resistência à compressão foi aproximadamente 34-36 MPa aos 28 dias. Com uma substituição de 1% de n- $\text{SiO}_2$  a resistência à compressão ficou entre 37 e 39 MPa, muito similar a substituição de 1% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a qual foi próxima de 40 MPa.

Hadi e Ameer (2017) também estudaram os efeitos da substituição nanoalumina e de nanossílica no cimento classe G, nos teores de 1%, 2% e 3%. Os resultados experimentais mostraram que nanoalumina e nanossílica se comportam como aceleradores de cura quando adicionados ao cimento, aumentando na resistência à compressão. Além disso, ao adicionar nanoalumina e nanossílica observaram uma melhoria nos parâmetros reológicos da pasta, além de reduzir a água livre, mas a mudança na densidade observada foi muito pequena. Os resultados mostraram que o efeito da nanoalumina na resistência à compressão e no tempo de espessamento foi maior do que o efeito da nanossílica. Porém, o efeito da nanossílica na água livre e reologia é maior do que a nanoalumina.

Maagi e Gu (2019) investigaram os efeitos da incorporação de partículas de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  além de nano- $\text{SiO}_2$  e nano- $\text{TiO}_2$  na perda de fluido de pastas de cimento classe G. As quantidades das nanopartículas escolhidas foram 1, 2, 3 e 4%. A perda de fluido da pasta e seu desempenho variou com a temperatura e a dosagem das nanopartículas. A proporção de 3% nanossílica reduziu a perda mais significativamente em comparação com outras nanopartículas individuais. No entanto, uma quantidade maior de nanossílica diminui a fluidez da pasta.

Nazari e Raihi (2011) estudaram a absorção de água em argamassas com nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados deste estudo foram compilados por Paul et al., 2018 e são mostrados na Figura 3.17a. A absorção de água em idades mais avançadas foi

reduzida pela substituição de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com redução mais significativa para o teor de 0,5%. A Figura 3.16 (b) mostra a absorção de água na pasta de cimento para a nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparada com diferentes tipos de nanomateriais em teor de 1,5% após 28 dias de cura. A absorção de água foi significativamente menor nas amostras com nanopartículas quando comparadas com as amostras de controle. Pode-se dizer que a absorção de água depende não só do conteúdo das nanopartículas, mas também da composição da matriz. É importante salientar que, o resultado mostrado na Figura 3.17 (a) é para uma mistura de argamassa onde areia natural (tamanho de partícula menor que 0,50 mm) foi usada na mistura com a/s de 0,40. Já o resultado mostrado na Figura 3.17 (b) é para pasta de cimento, ou seja, nenhum agregado foi usado. Neste caso, a relação a/s foi de 0,25. Portanto, para o mesmo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,5%), uma diferença significativa na absorção de água pode ser vista na Figura 3.17 (a) e (b).

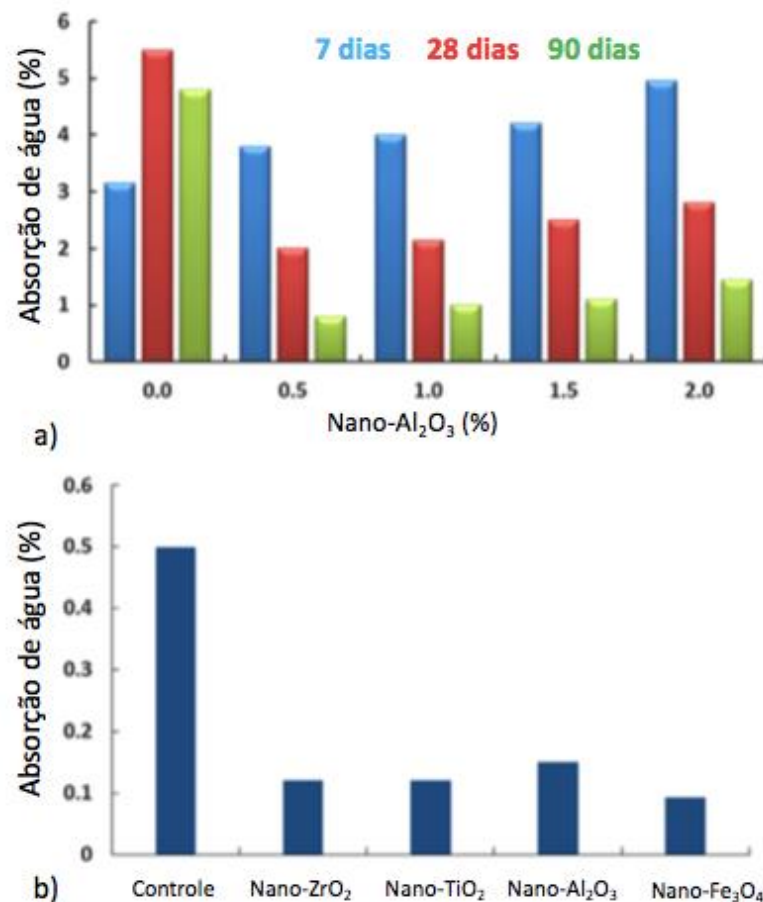


Figura 3.17 – Efeito dos nanomateriais na absorção de água em materiais cimentícios (a) nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes porcentagens e idades diferentes e (b) diferentes nanomateriais com conteúdo de 1,5% em 28 dias. (Paul et al., 2018).

Embora nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tenha apresentado em alguns trabalhos um melhor desempenho em comparação com a nano- $\text{SiO}_2$ , esta não é tão comumente utilizada em compósitos cimentícios, talvez, por apresentar custo mais elevado que a nano- $\text{SiO}_2$  (Hadi e Ameer, 2017). Devido a mais alta performance da nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a realização de estudos é importante para avaliar a aplicação dessas nanopartículas quando misturadas ao cimento para poços de petróleo e expostas ao  $\text{CO}_2$ .

### 3.7. Dispersão de nanopartículas

Diante da complexidade da distribuição das partículas por possuírem dimensões nanométricas, alta energia superficial levando a alta tendência à aglomeração e como consequência alteração do tamanho das partículas, muitos estudos estão sendo realizados com o propósito de encontrar o método e o tempo ideal para realização da dispersão.

Segundo Oberdoster, Stone e Donaldson (2007), a aglomeração das nanopartículas pode ser classificada como aglomeração de partículas que se encontram ligadas por forças de Van der Waals e agregação. Neste último caso, as ligações são mais fortes, como está representado na Figura 3.18.

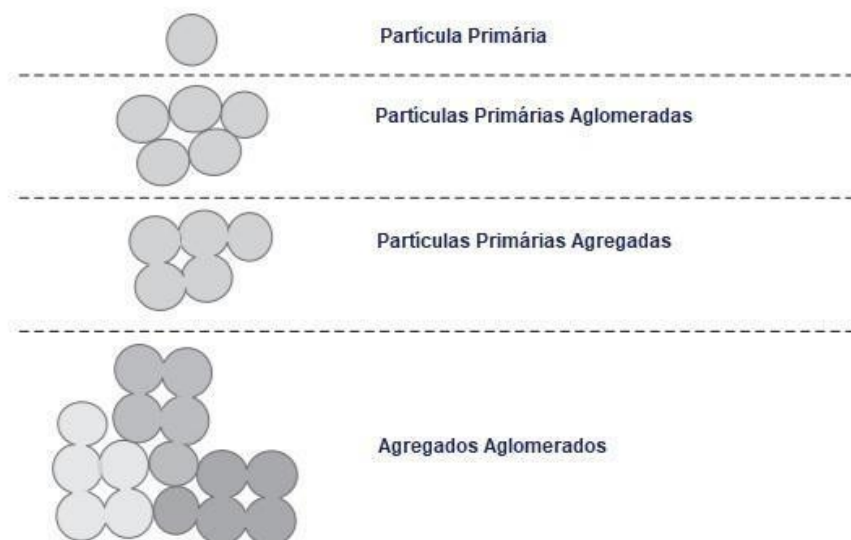


Figura 3.18 – Representação da diferença de agregados e aglomerados. Adaptado de Oberdoster, Stone e Donaldson (2007).

Diversos autores pesquisaram métodos que fossem mais eficientes para a dispersão, utilizando dispersão por ultrassom, substituição de surfactantes e o uso de agitadores magnéticos.

Devido às forças de Van der Waals entre as nanopartículas, os aglomerados se formam rapidamente. Assim, torna-se difícil formular um compósito cimentício que obtenha uma dispersão uniforme de nanomateriais por toda a matriz do cimento. Embora existam várias técnicas utilizadas pelos pesquisadores para obter uma dispersão homogênea da mistura com nanopartículas, os quatro métodos mais comuns são modificação química da superfície, modificação física da superfície (por meios de surfactantes ou revestimentos poliméricos) e métodos mecânicos de ultrassom e agitação mecânica. Entre os métodos mecânicos, o ultrassom é a técnica mais utilizada para dispersão de nanomateriais (McElroy et al., 2019). Neste método aplica-se energia de ultrassom para agitar as partículas em uma solução, sendo que geralmente usa-se um banho ultrassônico ou uma sonda/ponteira ultrassônica. Essencialmente, o ultrassom se propaga por compressão, o que resulta em ondas atenuadas que passam pelas moléculas do meio. Essas ondas de choque promovem o “deslocamento” de cada nanopartículas localizadas na porção externa do aglomerado, induzido a separação das nanopartículas.

Boskovic et al. (2005, 2007, 2008) analisaram a dispersão das nanopartículas através da tecnologia de ultrassom e relataram ser eficiente, mas ressaltaram que o uso do método pode ocasionar danos na superfície das partículas. Já Pereira (2010), utilizou agitadores magnéticos e concluiu ser pouco eficiente pela demora no tempo de dispersão dos aglomerados, além de poder causar danos à superfície das nanopartículas.

Zhan et al. (2019) analisaram a dispersão da nanoalumina com tamanho da partícula de 30 nm com pulsação de 4 segundos e dispersão de 30 minutos no método ultrassônico. A eficiência da dispersão foi analisada por Zetasizer Nano ZS90. Concluíram que o tamanho da nanoalumina variou entre 20 a 45 nm, conforme apresentado na Figura 3.19, indicando que o processo de dispersão utilizado foi

adequado para a dispersão das nanopartículas. Para análise da morfologia das nanopartículas de alumina foi realizado MEV, conforme ilustrado na Figura 3.20.

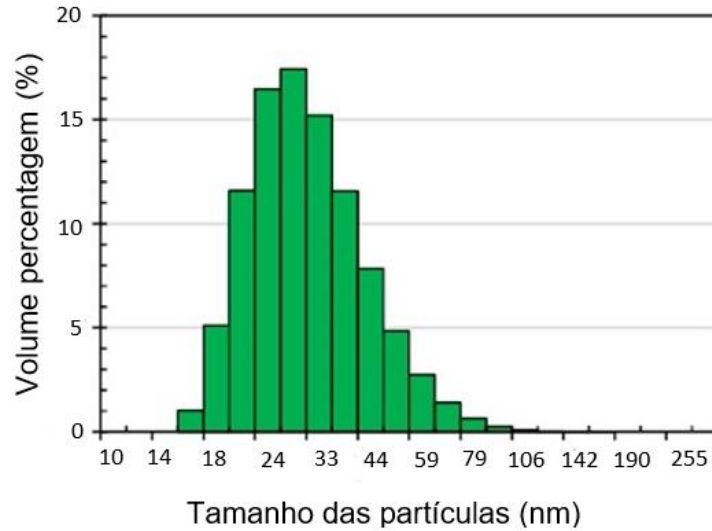


Figura 3.19 – Tamanho da nanoalumina após o processo da dispersão ultrassônica. Adaptado de Zhan et al. (2019).

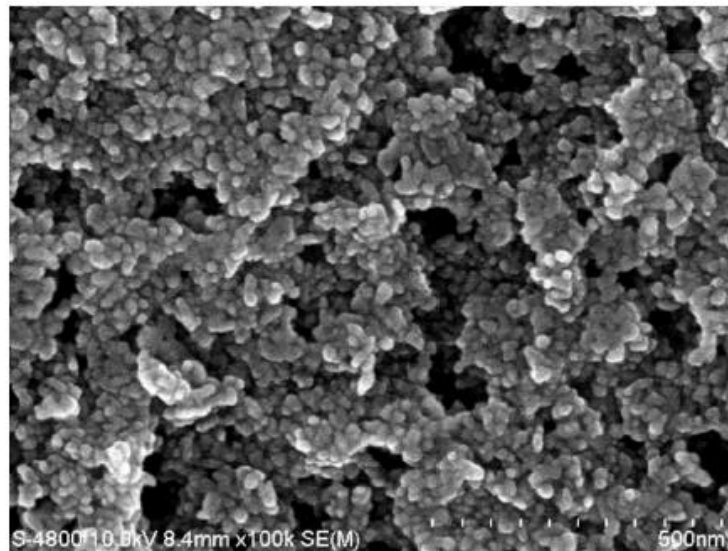


Figura 3.20. Imagem de MEV da morfologia das partículas da nanoalumina. Adaptado de Zhan et al. (2019).

Embora existam muitas pesquisas com diferentes tecnologias aplicadas para a dispersão das nanopartículas, não há como afirmar qual método mais eficaz, necessitando de um cuidadoso estudo prévio para cada caso.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo dedica-se a apresentação da metodologia ao qual foi empregada e descrição dos materiais e equipamentos necessários para a realização dos experimentos. Este trabalho foi executado no Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (IPR), localizado no TECNOPUC e no Laboratório de Materiais (LAMAT), ambos situados na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

### 4.1. Materiais: Nanoalumina e cimento

A nanoalumina utilizada neste trabalho foi adquirida da empresa Sigma Aldrich na forma de pó, apresentando fase gama, de tamanho de partícula menor que 50 nm e área superficial específica da partícula maior que 40 m<sup>2</sup>/g. O espectro característico de raios X da nanoalumina é apresentado na Figura 4.1, onde pode-se observar no difratograma os picos de difração característicos da alumina de fase gama.

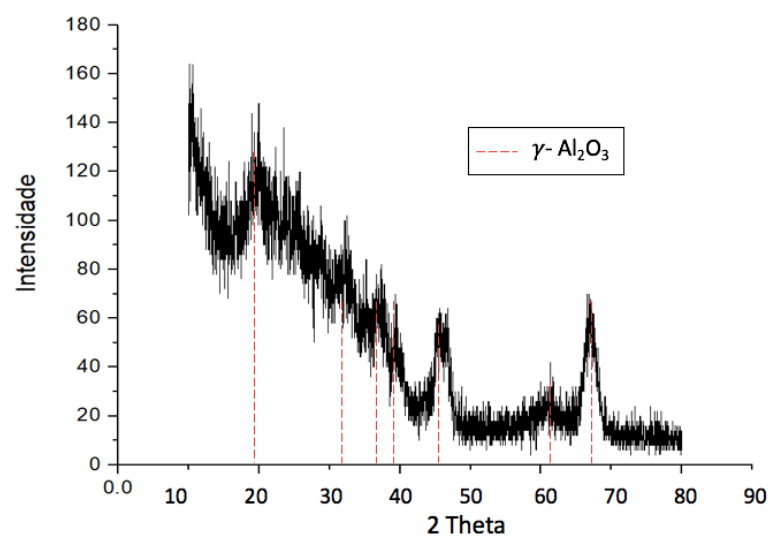


Figura 4.1. Espectro de difração de raios X da nanoalumina.

Para realizar a simulação do comportamento da pasta de cimento para aplicações em poços de sítios de armazenamento geológico, foi utilizado cimento classe G (fabricado e fornecido pela empresa Lafarge Holcim Brasil S.A). Este cimento possui propriedades necessárias para aplicações em condições de elevadas temperaturas e pressões a grandes profundidades (Tabela 3.1).

A técnica de análise de adsorção de nitrogênio pelo método de BET (Brunauer Emmett Teller) foi utilizada com o intuito de determinar a porosidade e o tamanho médio da partícula e para determinar a área superficial específica da nanoalumina e do cimento. Foram realizadas análises cimento classe G padrão (como recebido, somente peneirado) e no cimento classe G após o processo de dispersão sólido/sólido no moinho planetário a fim de verificar se este processo leva à fratura significativa dos grãos de cimento, aumentando a área superficial específica.

Para estas análises utilizou-se 1,5 g de amostra de cada material, a qual foi previamente seca em estufa à vácuo em temperatura de 60°C no período de 12 horas para a remover a umidade.

## **4.2. Métodos de dispersão da nanopartícula**

Devido a complexidade da dispersão em materiais nanométricos foram utilizados neste trabalho dois métodos de dispersão: sólido/sólido utilizando moinho planetário (MP) e sólido/líquido com o uso de sonicador de ponteira ultrassônico (SP).

Para uso do método de dispersão sólido/sólido a nanoalumina foi pesada em balança com precisão de 0,0001g na proporção adequada conforme os respectivos teores de substituição no cimento classe G, resultando na quantidade total de 600g em massa para cada experimento. A dispersão foi realizada em moinho de bolas ou moinho planetário (MP), usando 105 g de esferas de alumina para 300 g de material, rotação de 200 RPM e duração de 20 minutos da dispersão. A dispersão foi realizada no Laboratório de Metalurgia do Pó do Centro Tecnológico da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC).



Já para a dispersão sólido/líquido, foi utilizado sonicador de ponteira ultrassônica (SP) da marca Eco-Sonics, com frequência ultrassônica de 20 kHz. Para tal, foi necessário o uso da macroponta, recomendada para quantidades de produto acima de 200 mL, pois a área de atuação da ponteira é maior. Para a dispersão, a nanoalumina já pesada foi diluída em água deionizada em volume adequado para atender a relação a/c de 0,44 especificada pela norma API (especificações 10 A e 10 B). A amplitude utilizada foi de 70% e o tempo de duração total de aplicação do ultrassom foi de 15 minutos, sendo necessário tempo de intervalo de 1 minuto a cada 5 minutos de dispersão para evitar o aquecimento da solução e a troca de fase da alumina devido ao superaquecimento. O tempo de dispersão escolhido foi baseado no trabalho de Zhan et al. (2019). A elaboração da pasta foi realizada imediatamente após a dispersão.

#### **4.3. Preparação das Pastas, Moldagem e Cura dos Corpos de Prova**

Para a preparação das pastas de cimento de referência e com a presença de nanoalumina, foram seguidas as especificações 10 A e 10 B da norma do Instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute – API*), a qual determina que a relação água/cimento (a/c) seja de 0,44 em massa. Para a realização da homogeneização da pasta de cimento foi utilizado o mixer (CTE, Modelo 7000), a uma rotação de 4.000 rpm por 15 segundos quando adicionado o cimento e 35 segundos a 12.000 rpm.

A Figura 4.2 mostra os sistemas cimentícios estudados, com teores de nanoalumina de 0,5% e 1,5% em substituição ao cimento. Os teores de alumina escolhidos foram baseados em dados da literatura que mostram que as propriedades alcançadas são superiores para mais baixos teores devido a tendência à aglomeração das partículas (Batista et al, 2020; Moraes, 2016; Nivethitha, 2016, Paul et al., 2018; Tiong, 2019).

Para fins comparativos, utilizou-se dados de uma pasta padrão referência (denominada de PP-0%), constituída de somente cimento e água e elaborada por Moraes (2016), que usou a mesma metodologia de preparação da pasta e os mesmos parâmetros de degradação deste trabalho.

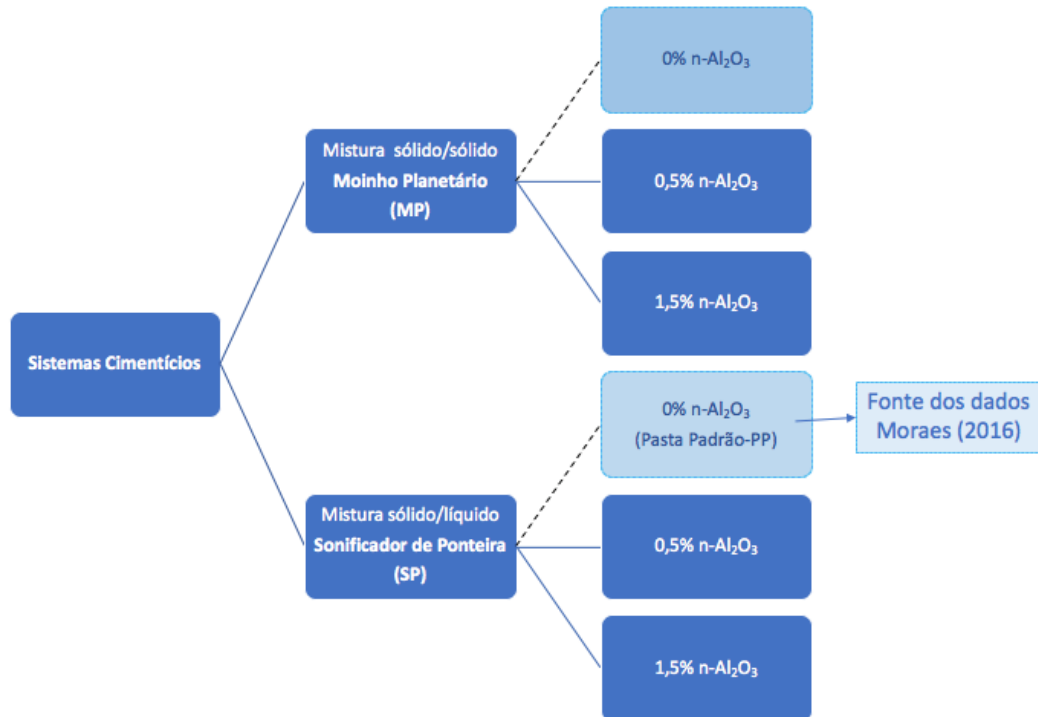


Figura 4.2. Sistemas cimentícios sem e com nanoalumina estudados.

Para fins de análise da trabalhabilidade das pastas, foram realizados para cada pasta a medição do diâmetro de espalhamento, utilizando o teste de *mini slump* de kantro. O espalhamento das amostras foi determinado a partir da média aritmética dos 3 diâmetros medidos.

Para a confecção dos corpos de prova foram preparados 4 moldes de Policloreto de Polivinila (PVC), material resistente a alta temperatura de trabalho, para o processo de cura do cimento em autoclave. As dimensões do molde atenderam as dimensões mínimas de 2x1 (altura x diâmetro) especificadas pela NBR 5739:2018 para a realização do ensaio de resistência à compressão, com diâmetro interno de 17 mm e altura de 34 mm para os corpos de prova, conforme representado na Figura 4.3.

Após o processo de preparação da pasta de cimento, foi realizado o preenchimento dos moldes em duas camadas, realizando 20 golpes para adensamento da pasta com o uso de uma haste metálica e repetindo o mesmo processo para a segunda camada adensada, porém sem atingir a base do molde, como está determinada pela norma API 10A (2002).

Para o processo da cura dos corpos de prova, os 4 moldes com a pasta de cimento foram imersos em água deionizada no reator e pressurizados com nitrogênio a temperatura de 60°C e pressão de 6 MPa, permanecendo nestas condições por um período de 24 horas. Segundo dados de Pang et al., (2013), estas condições de cura proporcionam alto nível de hidratação. É importante também salientar que, a influência do tempo de hidratação antes do contato com CO<sub>2</sub> foi estudado por Costa et al. (2018), mostrando pouca influência na degradação.

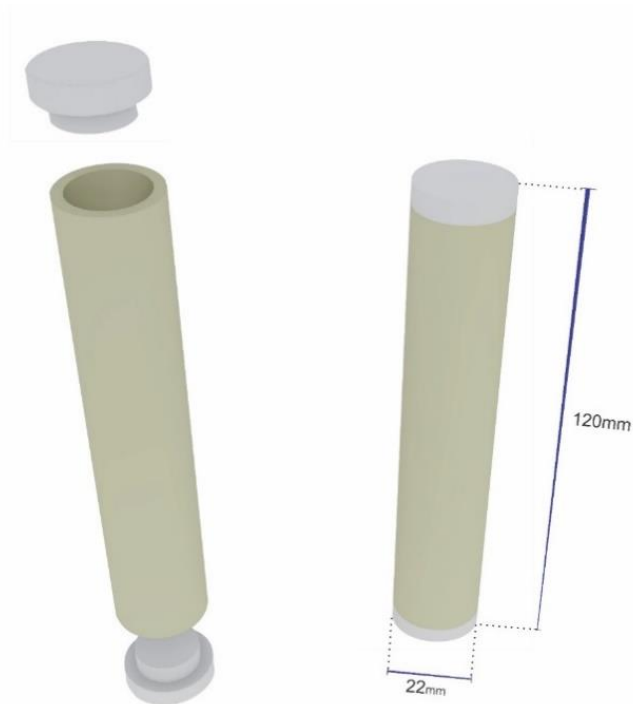


Figura 4.3. Dimensões do modelo do molde para confecção dos corpos de prova.

Após o período de cura, os corpos de prova foram removidos do molde e cortados ao meio em uma serra com disco diamantado, modelo IsoMet Low Precision Saw, marca Buehler, para obter altura de 34 mm.

#### 4.4. Testes de Degradação em presença de CO<sub>2</sub>.

Para o estudo do processo da degradação por CO<sub>2</sub>, 5 corpos de prova foram inseridos em uma autoclave de 1L, confeccionada em aço inoxidável AISI 316, e imersos em água saturada com CO<sub>2</sub> a temperatura de 90°C e pressão de 15 MPa por

um período de 21 dias. Os parâmetros escolhidos para os ensaios de degradação foram baseados no trabalho de Moraes (2016) e são representativos das condições que podem ser encontradas em armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Todos os testes foram realizados em condições de confinamento estático, sem reinjeção de CO<sub>2</sub> ou renovação de fluido.

Adicionalmente, 3 corpos de prova foram mantidos imersos em água deionizada em temperatura ambiente para fins de comparação da resistência à compressão com os corpos de prova submetidos ao ataque químico com CO<sub>2</sub>.

#### 4.5. Técnicas de caracterização

O esquema da Figura 4.4 mostra as técnicas utilizadas na caracterização dos corpos de prova antes e após degradação, as quais são descritas abaixo.

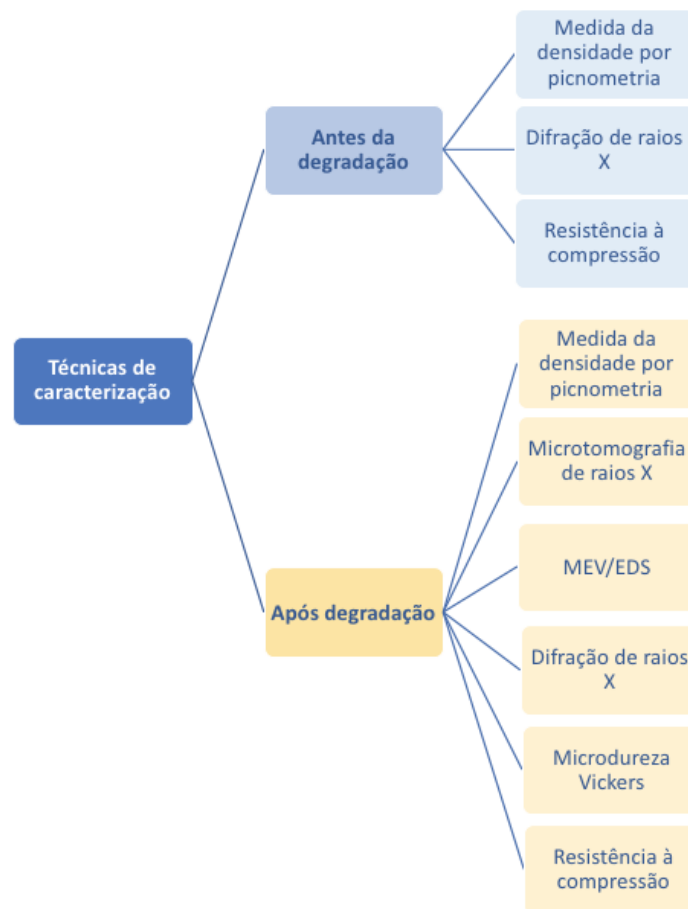


Figura 4.4. Técnicas de caracterização utilizar para avaliar o processo de degradação das pastas de cimento.

#### **4.5.1. Microtomografia**

O microtomógrafo utilizado foi da Bruker, modelo microCT SkyScan1173, com 130 kV, 61 mA e resolução de 12  $\mu\text{m}$ . O escaneamento foi realizado utilizando o corpo de prova inteiro. O objetivo da microtomografia foi avaliar as diferenças na densidade das zonas alteradas quimicamente (zona bicarbonatada, zona carbonatada e zona de depleção de portlandita) dos corpos de prova da pasta de cimento de referência (MP0%) e com substituição de nanoalumina após o processo de degradação devido à exposição em água saturada com  $\text{CO}_2$ . As imagens de microtomografia também foram utilizadas para a determinação da profundidade da camada alterada quimicamente.

#### **4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)**

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para identificar e observar o comportamento da microestrutura, bem como a carbonatação das amostras de pasta de cimento com diferentes teores de substituição da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) após o processo de degradação. O microscópio utilizado foi o modelo Inspect F50, da FEI. Para tal, as amostras foram lixadas na seguinte sequência de lixas: 220, 320, 400, 600 e 1200. O polimento foi realizado com pasta de diamante de tamanho de partícula de 1  $\mu\text{m}$ . O recobrimento da superfície foi realizado com ouro e as imagens obtidas no modo de elétrons secundários.

#### **4.5.3. Difração de Raios X (DRX)**

Para a análise de Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó, foi utilizado um difratômetro da Bruker com tubo de cobre ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), com intervalo de ângulo de Bragg  $2\theta$  entre  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , velocidade de  $1^\circ/\text{min}$  e operando a 40Kv e 30 mA. A análise de difração de raios X foi realizada nas amostras antes e após degradação para identificar as alterações composicionais (fases) devido às reações químicas com  $\text{CO}_2$ . O pó foi obtido pela trituração de cada amostra com almofariz e pilão. No caso dos corpos de prova que reagiram com  $\text{CO}_2$ , as amostras foram retiradas da camada modificada quimicamente por raspagem com auxílio de um estilete.

#### 4.5.4. *Picnometria a Gás*

Para realizar a caracterização por picnometria, os corpos de prova inteiros foram previamente colocados na estufa a vácuo com temperatura à 60°C e tempo de no mínimo 48 horas para a completa retirada da água livre. O equipamento Quantachrome Multipycnometer foi utilizado para obter o volume dos sólidos, conforme demonstrado na Equação 4.1.

$$V_S = V_C - V_r \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (4.1)$$

Onde:

$V_S$  = Volume do sólido;

$V_C$  = Volume celular calibrado;

$V_r$  = Volume de referência da câmara de expansão;

$P_1$  = Pressão na câmara de expansão;

$P_2$  = Pressão final na câmara de expansão.

Foi realizada a triplicata na determinação do volume do sólido e então encontrado o volume do sólido médio ( $V_S$ ). A equação 4.2 foi utilizada para calcular a densidade para cada corpo de prova de pasta endurecida. O gás usado para o ensaio foi nitrogênio por ser gás inerte.

$$\rho_S = \frac{m}{V_S} \quad (4.2)$$

Onde:

$\rho_S$  = Densidade da amostra sólida (g/ml);

$m$  = massa da amostra (g).

#### 4.5.5. *Microdureza Vickers*

Para a realização das análises de microdureza Vickers, os corpos de prova que sofreram processo de degradação foram cortados no sentido transversal na região central, e posteriormente foram lixados e polidos. Para o lixamento foi utilizada lixadeira rotativa usando a seguinte sequência de lixas de granulometrias decrescentes 320, 400, 600 e 1200, obedecendo a mudança de 90° da amostra a

cada troca de lixa. Após o processo de lixamento, foi realizado polimento das amostras com o uso de alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Para as medidas de microdureza Vickers, foi utilizado o microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, utilizando a carga de 50 g e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. Um perfil linear de dureza foi levantado a partir da periferia da amostra, passando pela zona carbonatada, até alcançar o núcleo de cimento inalterado, com um número aproximado de 12 medições para cada uma das três zonas.

#### **4.5.6. Resistência à compressão**

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados segundo a norma NBR 5739:2018. Para tal, utilizou-se uma máquina de ensaios universal, modelo EMIC, PC200I da marca Shimadzu, com capacidade de carga de 300 kN. Para a realização do ensaio de resistência à compressão uniaxial, foram utilizados 3 corpos de prova reagidos com  $\text{CO}_2$  e 3 corpos de prova que permaneceram imersos em água deionizada em temperatura ambiente (não reagidos) de mesma idade para cada sistema cimentício. A velocidade de deslocamento utilizada foi de 1 mm/min.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises físico-químicas, de microestrutura e das propriedades mecânicas realizadas para avaliar os efeitos da nanoalumina na degradação do cimento classe G em presença de CO<sub>2</sub>.

### 5.1. Resultados das análises de BET do cimento classe G e da nanoalumina

A Tabela 5.1 mostra os resultados de BET para o cimento classe G padrão (como recebido, somente peneirado) para o cimento classe G após o processo de dispersão sólido/sólido no moinho planetário e para os sistemas cimentícios com nanoalumina.

Tabela 5.1. Tamanho médio de partícula e área superficial específica do cimento classe G, cimento classe G (MP) e da nanoalumina.

Material	Tamanho médio da partícula	Área superficial específica BET
Cimento Classe G	7,3 µm	0,82 m <sup>2</sup> /g
Cimento Classe G MP-0%	4,2 µm	1,44 m <sup>2</sup> /g
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,9 nm	136,68 m <sup>2</sup> /g

Pode-se observar que a área superficial específica e tamanho médio da partícula do cimento classe G padrão é de 7,3 µm e área superficial específica de 0,82 m<sup>2</sup>/g. A análise do cimento classe G após o processo de dispersão sólido/sólido no moinho planetário (denominado cimento classe G MP-0%) mostra que este processo gera redução significativa no tamanho médio das partículas (aproximadamente 58%) e promove aumento na área superficial específica de cerca de 75%. A redução nas características dos grãos do cimento tem influência nas propriedades da pasta no estado fresco e endurecida.

A área superficial específica determinada para a nanoalumina foi de 136,68 m<sup>2</sup>/g e tamanho médio das partículas de 43,9 nm. O tamanho médio de partícula encontrado por meio da técnica BET está de acordo com o fornecido pelo fabricante que foi de 50 nm e a área superficial encontrada foi bem superior à área superficial específica mínima garantida pelo fabricante que é 40 m<sup>2</sup>/g. Através do ensaio de BET,



foi possível verificar que a partícula de nanoalumina é densa, não sendo possível detectar a presença de poros.

## **5.2. Resultado de trabalhabilidade das pastas no estado fresco**

O diâmetro de espalhamento da pasta MP 0% foi de 73 mm, enquanto da pasta padrão referência é de 121 mm. Esta redução de aproximadamente 40% no diâmetro de espalhamento para a pasta MP 0% está relacionada com a diminuição do tamanho de partícula do cimento promovido pelo processo de moinho planetário.

A substituição de nanoalumina altera a reologia das pastas e promoveu uma redução na trabalhabilidade das mesmas. O diâmetro de espalhamento médio foi de 52 mm e 43 mm para as pastas MP 0,5% e MP 1,5%, respectivamente, correspondendo a uma redução de 28,8% e 41,1%. A redução na trabalhabilidade pela substituição de nanopartículas tem sido relatada por diversos autores e está associada à elevada área superficial específica apresentada pelas nanopartículas que demanda por mais água (Batista et al. 2020; Nazari et al., 2010; Paul et al., 2019; Tiong et al., 2018). É importante mencionar que a redução na trabalhabilidade das pastas com substituição de nanopartículas para fins de aplicação em poços de petróleo pode ser corrigida pela substituição de superplastificantes (Nazari et al., 2010).

## **5.3. Resultados da Microtomografia**

A Figura 5.1 mostra imagens de microtomografia da seção transversal das amostras após exposição em água saturada com CO<sub>2</sub> por 21 dias, onde é possível comparar o avanço da carbonatação e as variações na densidade dos diferentes sistemas cimentícios. Pode-se observar que a carbonatação se dá na forma de múltiplas frentes e que há a presença das três zonas características decorrente do processo de degradação: zona bicarbonatada, zona carbonatada e zona de depleção da portlandita, conforme tem sido relatado na literatura (Barlet-Goudeart et al, 2006; Kutchuko et al, 2007; Giovanni et al., 2020; Moraes, 2016). Na Figura 5.1 a cor laranja corresponde a menor densidade, enquanto a azul maior densidade. As amostras SP-

0,5% e SP 1,5% foram as que exibiram a camada carbonatada de menor densidade e as frentes de carbonatação mais espaçadas.

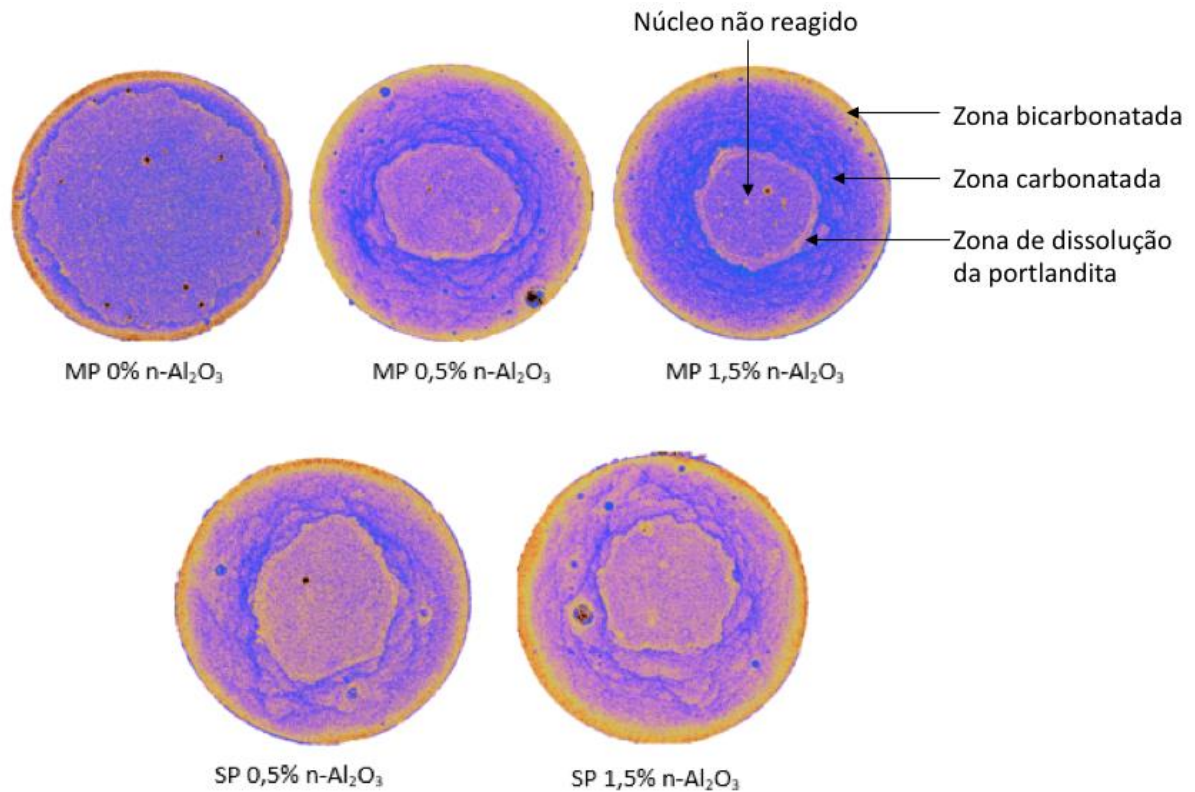


Figura 5.1. Imagens de microtomografia da seção transversal dos corpos de prova após o processo de degradação por  $\text{CO}_2$  por 21 dias, usando o método de dispersão em moinho planetário (MP) e sonificador de ponteira (SP). Cor laranja corresponde a menor densidade, enquanto a azul maior densidade.

A Figura 5.2 mostra a profundidade da camada carbonatada medida para todos os sistemas cimentícios. Pode-se observar que todos os sistemas cimentícios com nanoalumina apresentaram profundidade de camada carbonatada da mesma ordem de grandeza da pasta padrão, ou menor como é o caso da amostra SP 0,5%. Nota-se também que, para dispersão usando moinho planetário, a presença de nanoalumina levou a um aumento da profundidade carbonatada em relação a amostra MP 0%. Quanto maior o conteúdo de alumina maior foi a profundidade de carbonatação para ambos os métodos de dispersão.

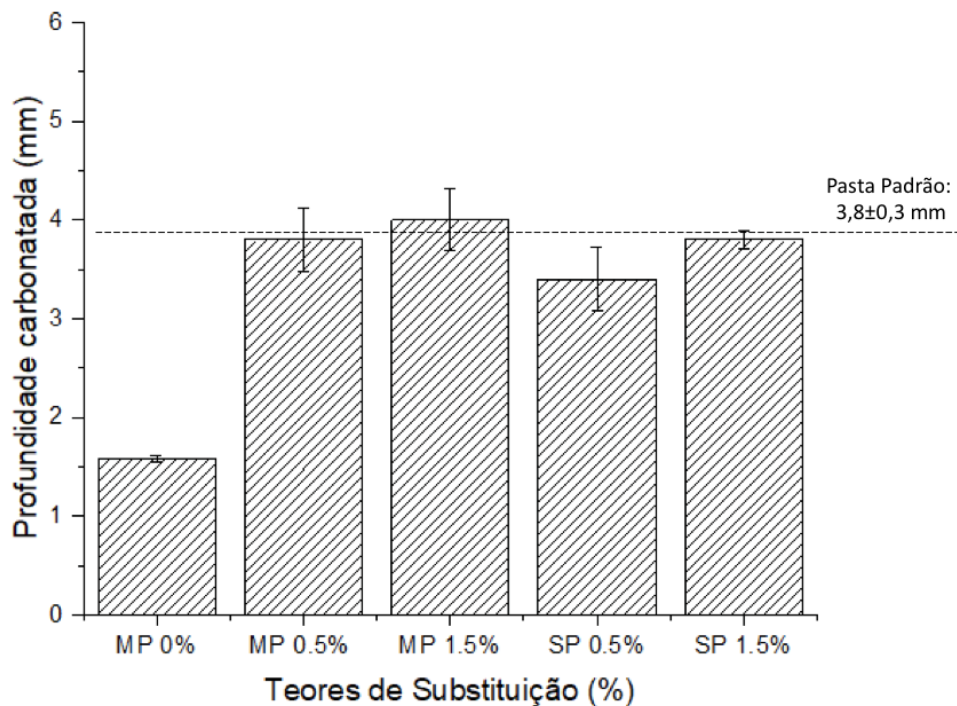


Figura 5.2. Profundidade carbonatada para amostras com dispersão de sonicador de ponteira (SP) e moinho planetário (MP) com diferentes teores de substituição de nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) após 21 dias de exposição por  $\text{CO}_2$ .

Moraes (2016) e Batista et al. (2020) ao adicionarem nanoargila e nanosílica ao cimento classe G, respectivamente, também observaram um incremento na camada carbonatada. Este comportamento está provavelmente associado a menor quantidade de portlandita presente devido ao efeito pozolânico dessas nanopartículas. Assim, a frente de carbonatação avança mais em profundidade, porém a precipitação de carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) é menor devido ao menor teor de portlandita, a matriz ser densa pela formação de C-S-H secundário e a microestrutura ser mais compacta em presença de nanopartículas. A baixa densidade da camada carbonatada é bem evidente nas imagens de microtomografia (Figura 5.1) nas amostras que foram produzidas usando sonicador de ponteira. Sob este ponto de vista, a nanoalumina pode trazer benefícios para a durabilidade da pasta de cimento para uso em sítios de armazenamento geológico de carbono. Barbhuiya et al. (2014) também observaram que houve uma maior densificação da microestrutura na pasta de cimento em presença da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Da mesma forma, Behfarnia e Salemi (2013) notaram um aumento na densidade da matriz e redução de vazios na microestrutura do concreto, devido a atividade pozolânica da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). É importante

salientar que o aumento da taxa de carbonatação em cimentos pozolânicos tradicionalmente usados na construção civil já é bem conhecido, e este fenômeno tem sido associado ao aumento da porosidade e a redução da precipitação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Papadakis et al., 1992).

Contudo, as espessuras das zonas alteradas pela exposição do  $\text{CO}_2$  mostram-se dentro da faixa de valores reportados na literatura (Abid et al., 2015; Moraes, 2016, Batista et al, 2020; Zhang et al., 2013, 2014). A profundidade carbonatada para os sistemas com nanoalumina ficou entre 3,5 mm a 4 mm, enquanto Moraes (2016) encontrou uma profundidade de camada para a pasta padrão de 3,8 mm, e para adições de 1% e 2% de nanoargila 4,5 mm e 5,1 mm, respectivamente, para as mesmas condições experimentais deste trabalho. No estudo de Batista et al (2020) as profundidades de carbonatação em presença de nanosílica (em teores de 0,5 a 3%) variaram de 2,63-3,43 mm para 7 dias de exposição e de 7,68-10,11 mm para 56 dias, na mesma temperatura e pressão deste trabalho.

Quanto ao método de mistura, não se observou um impacto significativo na profundidade de camada, sendo menor a profundidade carbonatada para os sistemas cimentícios elaborados com sonificador de ponteira (SP).

#### **5.4. Resultados Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)**

A Figura 5.3 mostra imagens de MEV da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios.

As imagens de MEV mostram um comportamento similar para todas as amostras, mas evidenciam uma menor porosidade na zona de consumo de portlandita para os sistemas com teor mais elevado (1,5%) de nanoalumina (Figura 5.3c e 5.3e). Isto pode ser um indicativo que, com o aumento dos teores de substituições da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na pasta de cimento houve uma diminuição da formação de portlandita e um aumento da produção de C-S-H, resultando na maior densificação da pasta e assim menor reatividade.

De acordo com Behfarnia e Salemi, (2013), quando a nanoalumina é incorporada no concreto há a precipitação do gel S-C-A (silicato de cálcio e alumínio) e esta reage com os cristais de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) com uma velocidade que depende da sua área superficial. Zhan et al. (2019) também observaram que a substituição de nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nas pastas de cimento pode alterar a composição do CSH mais externos, deixando os produtos CSH internos quase inalterados. Os autores concluíram também que a nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) promoveu uma rápida formação de produtos hidratados para as idades iniciais. Contudo, estes efeitos da nanoalumina na microestrutura do cimento para poços de petróleo, antes e após reação com  $\text{CO}_2$ , necessitam ser melhor investigados em trabalhos futuros.

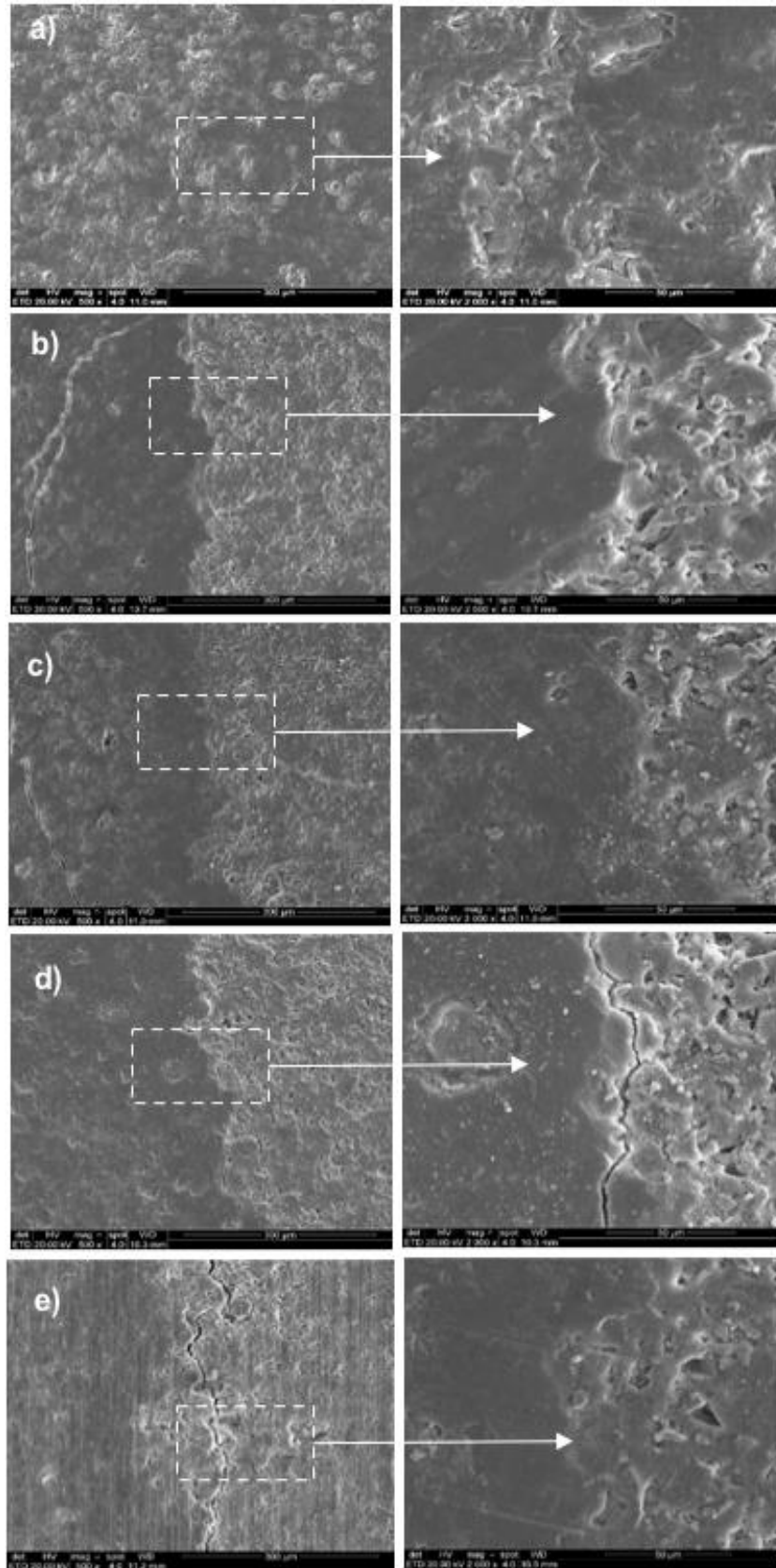


Figura 5.3. Imagens de MEV da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios. (a) MP 0% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) MP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) MP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) SP 0,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) SP 1,5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram o mapeamento dos elementos Ca, Si e Al por EDS em linha da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios produzidos com moinho planetário e com sonicador de ponteira, respectivamente.

Pode-se observar nas Figuras 5.4 e 5.5 que não há uma redução expressiva no teor de cálcio na região de transição da camada carbonatada para a de consumo da portlandita para todos os sistemas cimentícios, como observado por Batista et al. (2020) para a pasta padrão. Adicionalmente, nota-se no perfil que um mais alto teor de Ca corresponde a um mais baixo teor de Si, o que está associado com  $\text{CaCO}_3$  que precipita nos poros do cimento. Um perfil mais homogêneo no teor de Ca é observado para as amostras que apresentaram nas análises de microtomografia uma camada carbonatada mais densa (Figura 5.1), que foram as amostras produzidas com moinho planetário. Aumentos abruptos no teor de Al observados nos perfis do EDS em linha para as amostras MP1,5% (Figura 5.4) e SP 0,5% (Figura 5.5) podem estar relacionados com a presença de aglomerados de nanopartículas.

Na imagem de MEV da Figura 5.6 é pode-se observar prováveis aglomerações de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na pasta de cimento MP 1,5%, indicando que a dispersão das nanopartículas pode não ter sido efetiva. A presença de aglomerados de nanopartículas pode levar à redução da resistência a compressão.

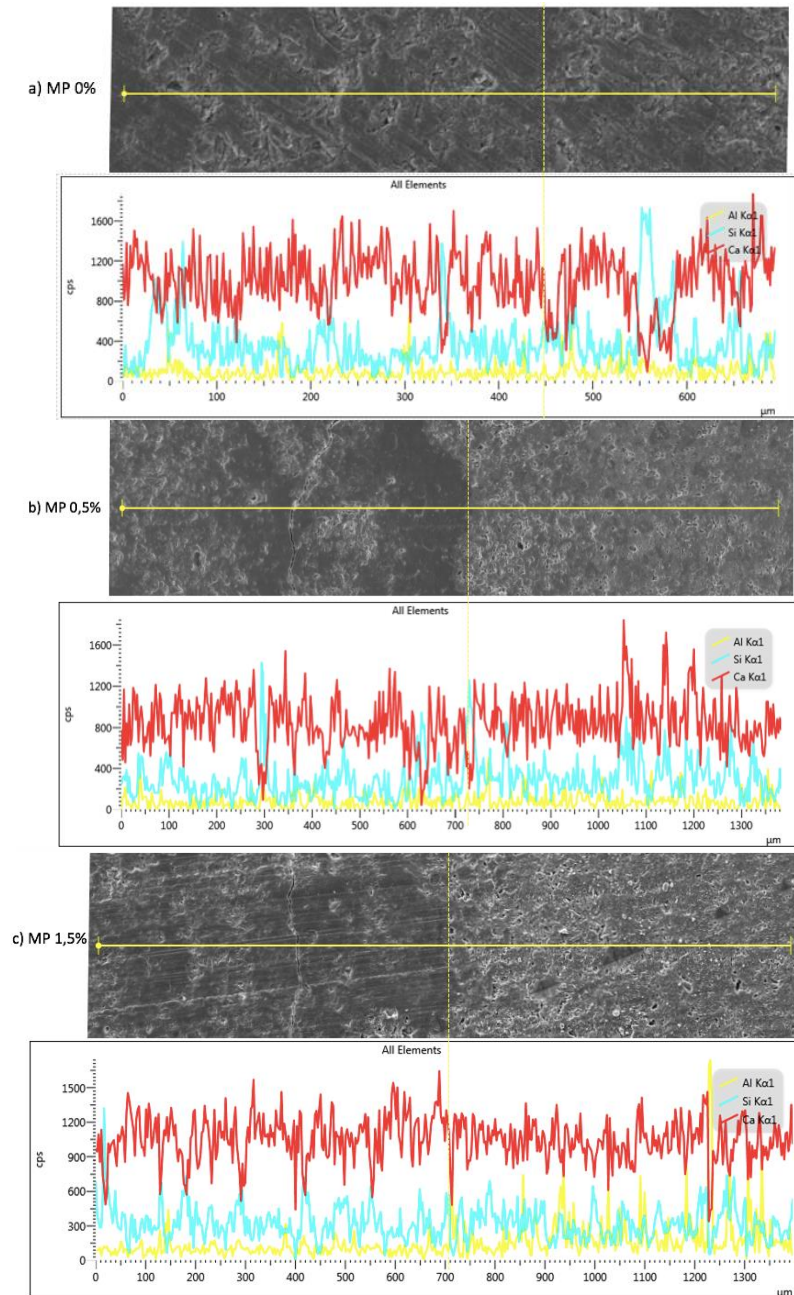


Figura 5.4. Mapeamento dos elementos Ca, Si e Al por EDS em linha da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios produzidos com moinho planetário. (a) MP 0%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) MP 0,5%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (c) MP 1,5%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



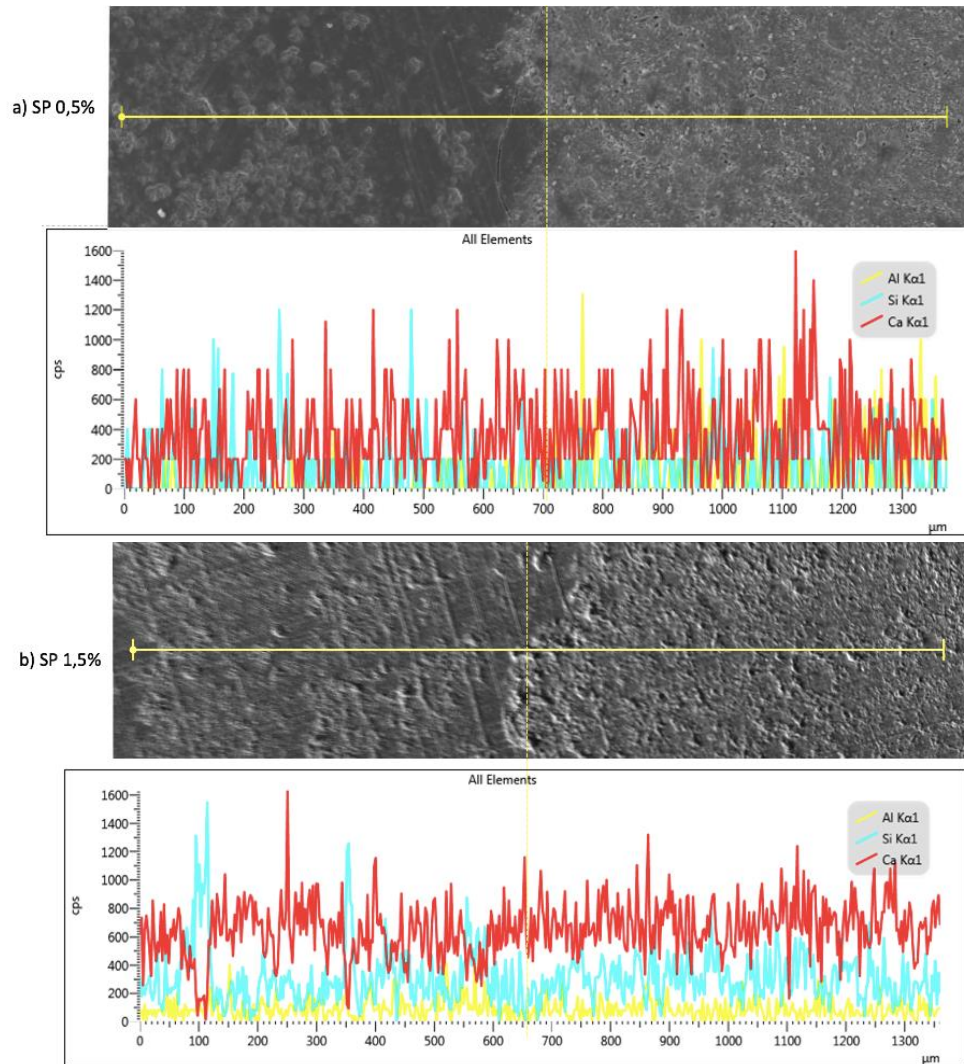


Figura 5.5. Mapeamento dos elementos Ca, Si e Al por EDS em linha da região de transição entre a zona carbonatada e a zona de consumo da portlandita para os diferentes sistemas cimentícios produzidos com sonicador de ponteira. (a) SP 0,5%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) SP 1,5%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

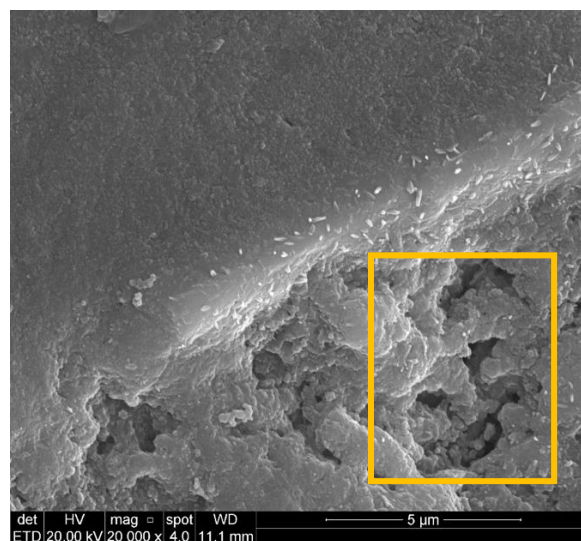


Figura 5.6. Imagem de MEV da amostra MP 1,5% mostrando prováveis aglomerados de nanopartículas.

## 5.5. Resultados Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os espectros de difração de raios X para os sistemas cimentícios antes e após exposição por um período de 21 dias em água saturada com CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Nos espectros de DRX das pastas antes da reação com o CO<sub>2</sub>, Figura 5.7, estão presentes os picos característicos dos dois principais produtos de hidratação do cimento, a portlandita e o CSH. Nota-se também que não houve formação de nenhuma nova fase cristalina com a presença de nanoalumina, como também constatado por Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014).

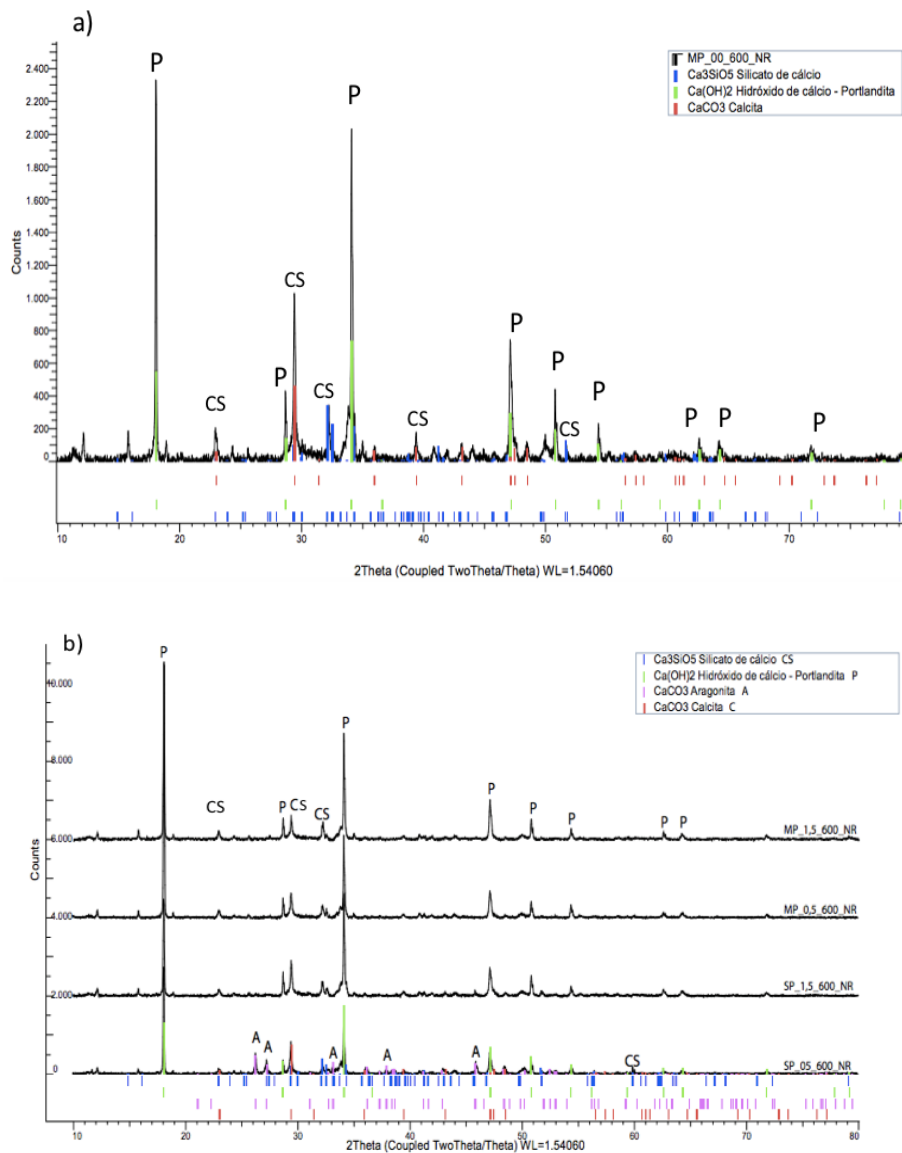


Figura 5.7. Espectro de DRX dos sistemas cimentícios antes da exposição ao CO<sub>2</sub>. (a) MP 0%; (b) sistemas cimentícios com nanoalumina.

Com a análise de DRX da camada alterada quimicamente pela reação com  $\text{CO}_2$ , Figura 5.8, é possível confirmar o mesmo comportamento do processo de degradação para todos os sistemas cimentícios, tendo formação de carbonatos de cálcio nas formas de aragonita (A) e calcita (C), como tem sido relatado na literatura (Bagheri et al., 2018; Kutchko et al., 2007; Matteo et al., 2018; Rimmelé et al., 2008, entre outros).

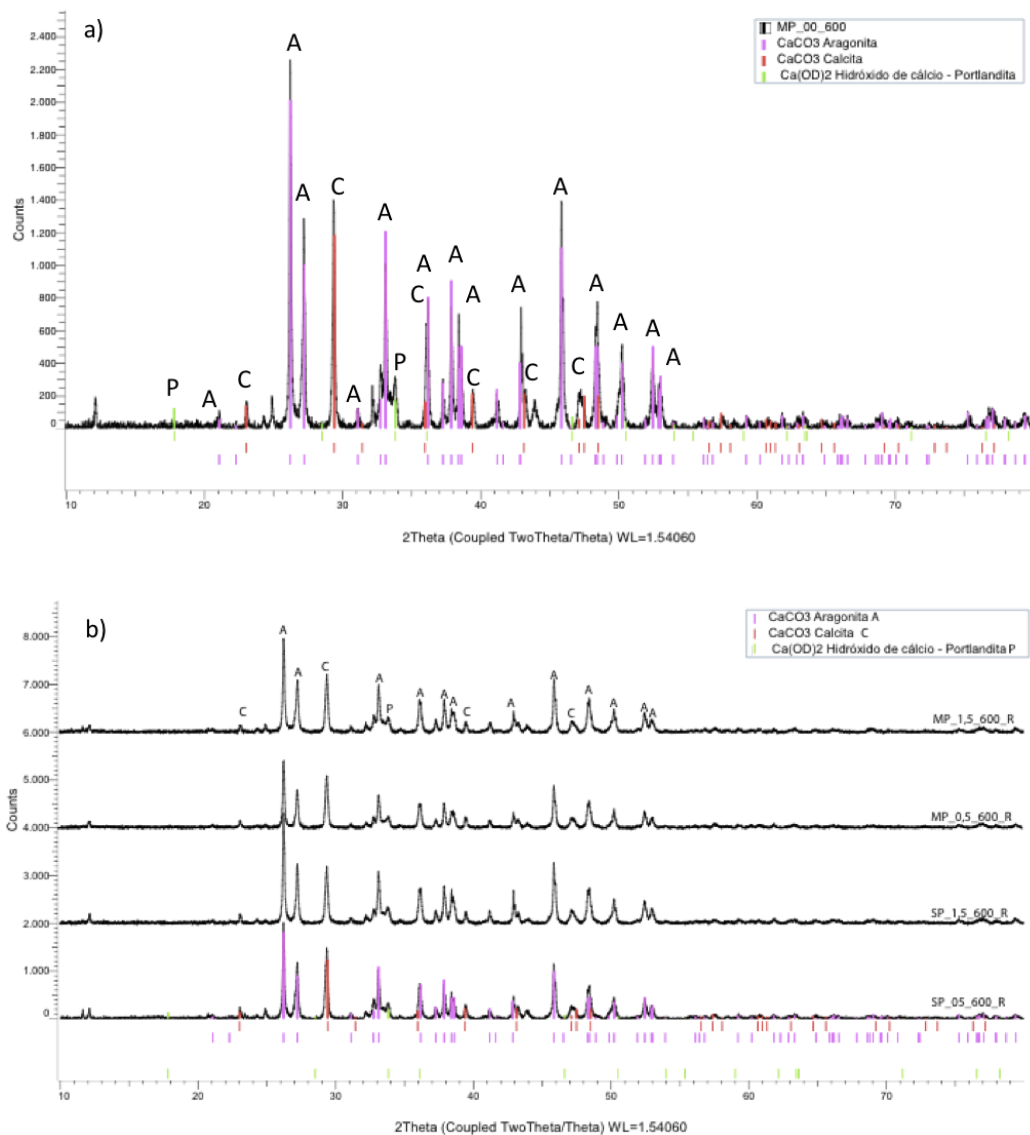


Figura 5.8. Espectro de DRX dos sistemas cimentícios após da exposição ao  $\text{CO}_2$  durante 21 dias. (a) MP 0%; (b) sistemas cimentícios com nanoalumina.

## 5.6. Resultados das Medidas de Picnometria a Gás

A Figura 5.9 mostra as densidades específicas dos sistemas cimentícios, antes e após reação com o CO<sub>2</sub>, obtidas por medidas de picnometria a gás.

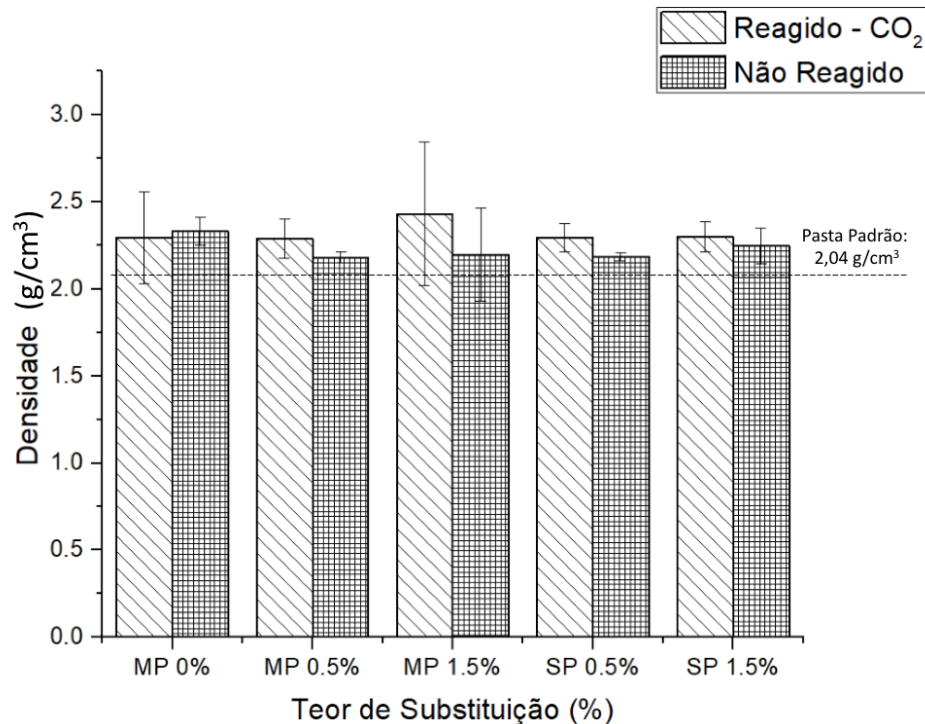


Figura 5.9. Densidade dos sistemas cimentícios no estado endurecido, com e sem nanoalumina, com dispersão Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP).

A densidade específica para os sistemas cimentícios com nanoalumina não reagidas variaram de 2,18-2,25 g/cm<sup>3</sup>, sendo em torno de 6-10% superiores a densidade medida por Moraes (2016) para a pasta padrão (PP) que foi de 2,04 g/cm<sup>3</sup>. Contudo, a pasta sem substituição de nanoalumina homogeneizada em moinho planetário (MP-0%) e não reagida foi a pasta que apresentou maior densidade (2,33 g/cm<sup>3</sup>), cerca de 14% superior a pasta padrão e cerca de 7% superior aos sistemas MP 0,5% e MP1,5%. Tal fato pode estar relacionado com a maior área específica que aumenta o efeito físico de empacotamento de partículas. Todavia, quando as nanopartículas aglomeram estas geram vazios, fazendo com que a densidade diminua. Há de salientar que os grãos de cimento dos sistemas cimentícios MP são menores que os dos sistemas SP. Assim, com a presença de grãos mais finos devido à ação do moinho planetário tem-se uma maior área superficial específica levando a um maior grau de hidratação, além de maior homogeneidade dos grãos de cimento.

Mesmo tendo grão de cimento maiores, os sistemas cimentícios SP produzidos com sonicador de ponteira apresentaram densidades comparáveis às dos sistemas MP.

Com base nos resultados obtidos pela picnometria a gás, representados na Figura 5.9, para as densidades das amostras reagidas em água saturada com CO<sub>2</sub>, pode-se observar que a carbonatação promoveu um aumento na densidade, tanto para as amostras com dispersão das partículas no moinho planetário quanto para as amostras com dispersão das partículas em sonicador de ponteira. Porém, para a pasta MP 0% há uma diminuição na densidade após reação com CO<sub>2</sub>, o que está provavelmente relacionada a menor proporção de camada carbonatada que é densa e camada bicarbonatada que é porosa, como ilustram as imagens de microtomografia da Figura 5.1.

### 5.7. Resultados dos Ensaios de Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers realizadas na região da pasta de cimento inalterado (núcleo) e nas zonas carbonatada e bicarbonatada são apresentadas na Tabela 5.2. Pode-se observar um elevado desvio padrão nos valores de dureza da região carbonatada de todos os sistemas cimentícios (com exceção da pasta padrão-PP), o que está provavelmente associado devido com a presença de múltiplas frentes de carbonatação, como mostram as imagens de microtomografia (Figura 5.1).

Tabela 5.2. Resultados microdureza das amostras com teores de substituição de nanoalumina (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em pasta de cimento exposto a degradação com CO<sub>2</sub> por 21 dias.

AMOSTRA	BICARBONATADA (HV/0,05)	CARBONATADA (HV/0,05)	NÚCLEO (HV/0,05)
PP	-	171,20 ± 18,30	79,80 ± 8,90
MP 0%	75,39 ± 9,62	100,3 ± 44,16	79,77 ± 25,84
MP 0,5%	68,49 ± 10,30	105,05 ± 41,95	79,69 ± 23,50
MP 1,5%	72,26 ± 11,74	104,16 ± 35,90	85,25 ± 20,50
SP 0,5%	77,02 ± 9,80	116,54 ± 59,06	82,15 ± 19,40
SP 1,5%	81,2 ± 12,5	118,56 ± 40,10	91,30 ± 11,20

Os valores de dureza encontrados para as diferentes zonas estão de acordo com o mecanismo de degradação proposto na literatura para o cimento em meios ricos em  $\text{CO}_2$  (Kutchuko et al, 2007), ou seja, consumo de portlandita para precipitação de  $\text{CaCO}_3$  nos poros do cimento, o qual cria uma região porosa empobrecida de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e de baixa dureza, e posterior dissolução dos carbonatos precipitados da região carbonatada de alta dureza, criando a zona bicarbonatada que é também porosa e de mais baixa dureza.

Dos sistemas cimentícios produzidos, MP e SP, a maior dureza tanto na zona bicarbonatada, carbonatada e do núcleo foi encontrada na amostra com maior teor de nanoalumina, amostra SP 1,5%. Porém, as durezas da região carbonatada para todos os sistemas cimentícios produzidos foram expressivamente menores que a dureza da pasta padrão. Isto está provavelmente associado a maior compactação da microestrutura e menor teor de portlandita proporcionada pela nanoalumina que reduzem a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  nos poros da pasta.

## **5.8. Resultados dos Ensaios de Resistência à Compressão**

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em três corpos de prova que sofreram processo de degradação pela exposição ao meio aquoso saturado com  $\text{CO}_2$  e três corpos de prova de mesma idade que permaneceram imersos em água em temperatura ambiente (não reagidos). Na Figura 5.10 mostra-se um corpo de prova após o ensaio de resistência à compressão, ilustrando a fratura e as diferentes zonas formadas devido as reações químicas do cimento com o meio rico em  $\text{CO}_2$ . Pode-se observar que a fratura ocorre preferencialmente na zona de dissolução da portlandita devido sua elevada porosidade como ilustram as imagens de MEV da Figura 5.3.

A Figura 5.11 mostra os resultados de resistência à compressão para corpos de prova não reagidos. Os valores de resistência à compressão para os sistemas cimentícios com nanoalumina variam de 38,69MPa a 81,04 MPa, conforme o teor de nanoalumina e o método de dispersão. Rzepka e Kedzierski (2020) encontraram uma resistência à compressão de 40 MPa e Zhan et al. (2019) de 51 MPa, aos 28 dias para 1% de substituição em pasta de cimento.



Figura 5.10. Imagem da amostra MP 0,5% ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) reagido com  $\text{CO}_2$  e após ensaio de resistência à compressão ilustrando o mecanismo de fratura.

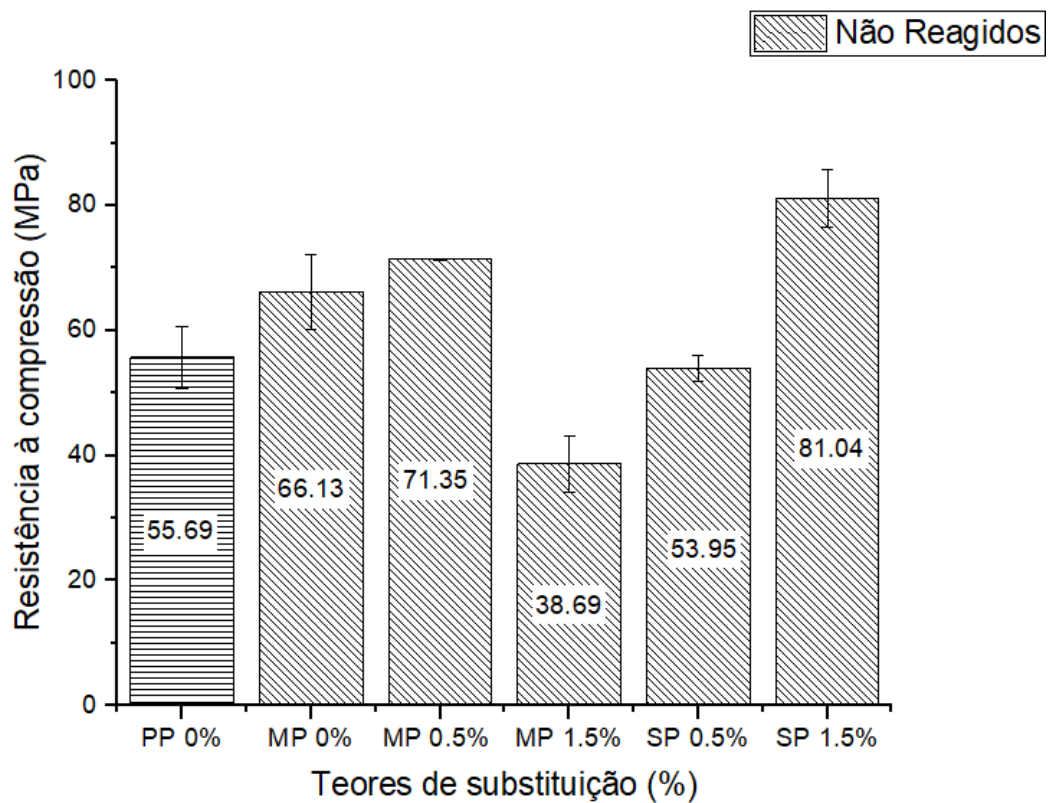


Figura 5.11. Resistência à compressão dos corpos de prova com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) das amostras antes da exposição ao  $\text{CO}_2$  (não reagidos).

É possível observar aumento na resistência à compressão nos corpos de prova referentes a 21 dias de cura em água em temperatura ambiente para as misturas MP-

0,5% e SP-1,5% quando comparado com os da pasta padrão (PP-0%) e com os de dispersão em moinho planetário sem substituição (MP-0%).

Já entre as amostras com dispersão sólido/sólido, a amostra MP-0,5% foi a que apresentou a maior resistência à compressão, enquanto a amostra MP-1,5% apresentou redução na resistência de 45,77% em relação a MP-0%. Isto está provavelmente associado com o mais alto teor de nanoalumina que pode ter promovido aglomeração e agregação da nanoalumina devido à grande área superficial das nanopartículas, como tem sido relatado frequentemente na literatura (Tiong et al., 2018; Paul et al., 2019; Batista et al., 2020).

Analisando a resistência à compressão referente à dispersão sólido/líquido usando sonicador de ponteira, nota-se um aumento na resistência de 33,44% da amostra SP-0,5% para SP-1,5%, indicando que este método promove uma melhor dispersão das nanopartículas que o moinho planetário, preenchendo os poros, densificando a microestrutura e promovendo a hidratação do cimento devido à alta reatividade da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A dispersão de sonicador de ponteira produziu pastas com resistência à compressão próxima à da pasta padrão referência para o teor de nanoalumina de 0,5% e cerca de 45,5% superior para o teor de 1,5%.

As amostras que foram expostas ao  $\text{CO}_2$  no processo de degradação das pastas de cimento, obtiveram maior eficiência da nanoalumina na pasta de cimento com dispersão do sonicador de ponteira quando comparadas às amostras com dispersão de sólido/sólido com moinho planetário no que diz respeito à resistência à compressão, como apresentado na Figura 5.12. Os valores de resistência à compressão para os sistemas cimentícios com nanoalumina após reação com o  $\text{CO}_2$  variam de 38,89-59,69 MPa.

Nas amostras reagidas frente a exposição ao  $\text{CO}_2$ , é possível observar que os sistemas com nanoalumina MP 1,5%, SP 0,5% e SP 1,5% apresentaram resistências superiores quando comparada a amostra MP 0%, mas inferior a pasta padrão (PP 0%) alcançou 61,49 MPa. De acordo com Brandl et al., (2011), o aumento da resistência à



compressão é provocado por uma camada de CSH que se forma em algumas partículas pozolânicas que resiste a carbonatação.

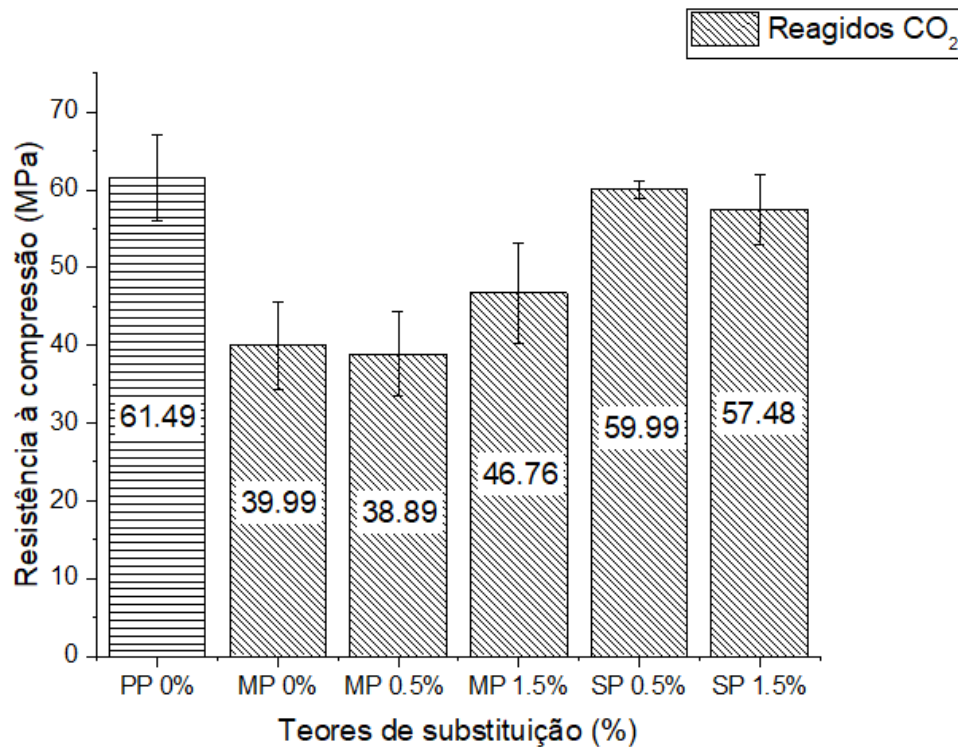


Figura 5.12. Resistência à compressão dos corpos de prova com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) das amostras após exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos).

A dispersão com a utilização do sonicador de ponteira promoveu um melhor desempenho das pastas quando expostas ao CO<sub>2</sub> no período da degradação. Contudo, é possível analisar uma pequena perda na resistência à compressão (4,5%) na amostra SP 1,5% que contém maior teor de substituição da nanoalumina (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em comparação a amostra SP 0,5%. Essa redução na resistência à compressão com o aumento do teor de nanoalumina está provavelmente associado com aglomeração da nanoalumina. Somente o sistema com nanoalumina MP1,5% teve aumento da resistência após reação com o CO<sub>2</sub>. Almed, (2017) observou uma redução de 8% na resistência à compressão no concreto contendo 1% de substituição nanoalumina e 25% para os teores de substituição de 2% e 3% de nanoalumina quando comparados ao concreto de referência aos 28 dias.

A dispersão de sonicador de ponteira produziu pastas com resistências à compressão similares à da pasta padrão referência após reação com CO<sub>2</sub>.

### 5.9. Correlação entre propriedades das pastas após reação com CO<sub>2</sub>

A Figura 5.13 mostra a correlação entre a profundidade carbonatada e a densidade dos sistemas cimentícios após reação com CO<sub>2</sub>. Para os sistemas nanoalumina e para ambos os métodos de dispersão um aumento na camada carbonatada foi acompanhada por um aumento da densidade gerado pelo processo de carbonatação. A exceção foi para a amostra MP 0%, que foi a que apresentou maior densidade no estado não reagido e a menor profundidade carbonatada.

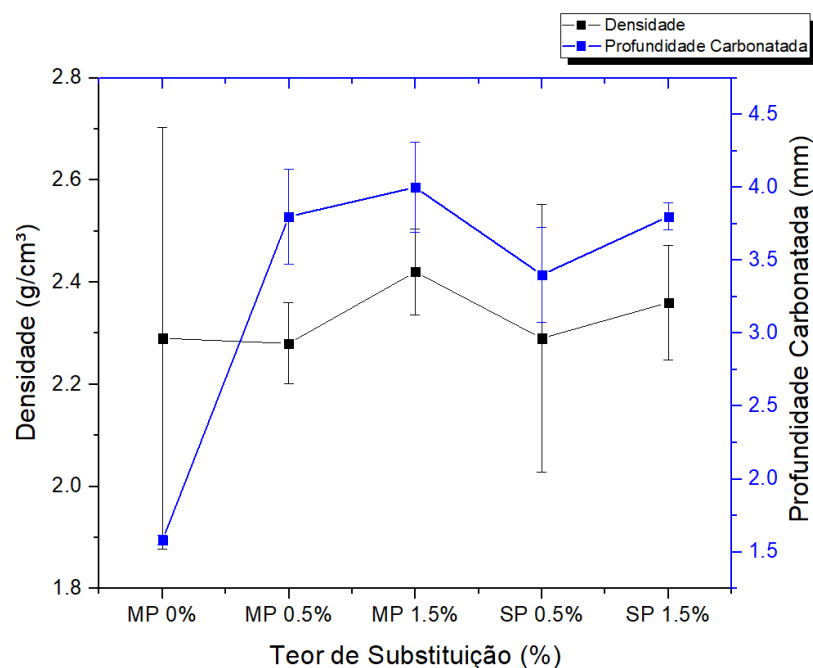


Figura 5.13. Correlação da profundidade carbonatada com a densidade das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após exposição ao CO<sub>2</sub> (reagidos).

A Figura 5.14 mostra a correlação entre a profundidade carbonatada e a resistência à compressão dos sistemas cimentícios após reação com CO<sub>2</sub>. Pode-se observar que uma maior profundidade de carbonatação não implica necessariamente numa menor resistência à compressão, como observado para os sistemas PP 0%, SP 0,5% e SP 1,5% que apresentaram camada carbonatada relativamente grande, mas apresentaram alta resistência à compressão. Porém é interessante notar que as amostras com nanoalumina produzidas por dispersão em moinho planetário foram as que exibiram a menor resistência à compressão.

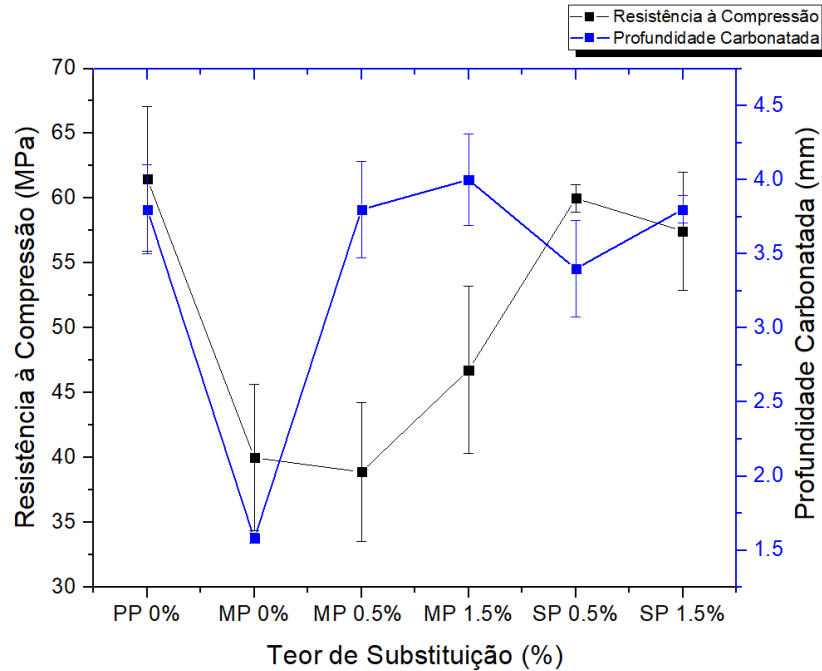


Figura 5.14. Correlação da profundidade carbonatada com a resistência à compressão das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após exposição ao  $\text{CO}_2$  (reagidos).

A Figura 5.15 mostra a correlação entre a densidade e a resistência à compressão dos sistemas cimentícios após reação com  $\text{CO}_2$ .

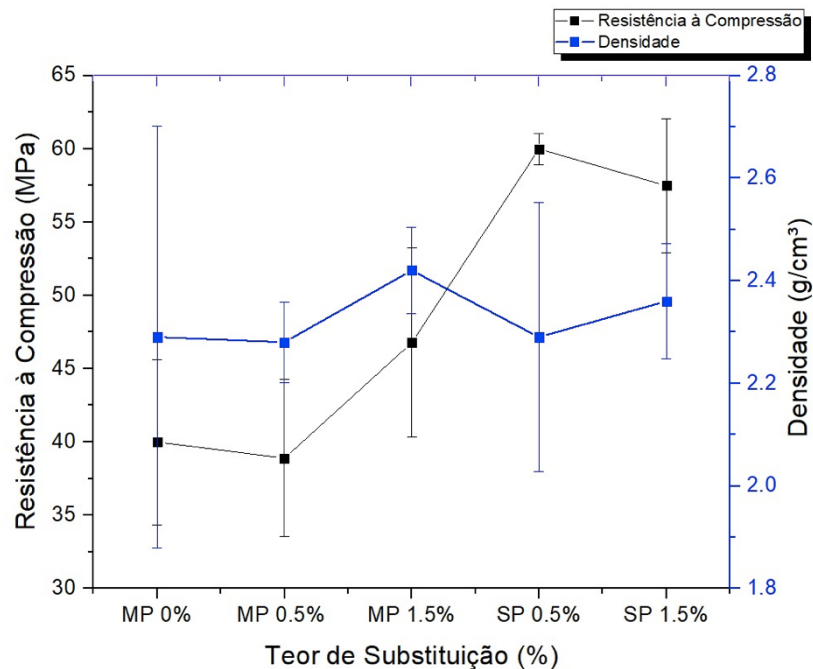


Figura 5.15. Correlação da densidade com a resistência à compressão das amostras com dispersão em Moinho Planetário (MP) e Sonicador de Ponteira (SP) após exposição ao  $\text{CO}_2$  (reagidos).

Pode-se observar que uma maior densidade não implicou numa maior resistência à compressão. Tal fato está provavelmente de que a carbonatação leva ao consumo da portlandita gerando uma região de baixa porosidade que compromete a resistência mecânica levando ao descolamento da camada carbonatada como ilustrado na Figura 510.

Os resultados mostram que o processo de degradação em meios aquosos contendo  $\text{CO}_2$  de pastas de cimento para poços de petróleo contendo nanopartículas é um processo complexo que depende de muitas variáveis e que necessita ser melhor investigado, principalmente envolvendo tempos mais longos de exposição ao  $\text{CO}_2$ .

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, as principais conclusões sobre este trabalho são:

- O processo de dispersão da nanoalumina usando moinho planetário diminuiu a trabalhabilidade da pasta de cimento no estado fresco devido à redução do tamanho dos grãos do cimento e da elevada área superficial da nanopartícula quando acrescido o teor de substituição da nanoalumina ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na pasta de cimento;
- Os sistemas cimentícios contendo nanoalumina exibiram o mesmo mecanismo de reação relatado na literatura para cimentos de poços de petróleo em ambientes ricos em  $\text{CO}_2$ , pois observou-se a formação de três zonas: zona empobrecida de portlandita de alta porosidade, zona carbonatada composta de carbonato de cálcio em formas de aragonita e calcita e a zona bicarbonatada;
- Em presença de nanoalumina o avanço da frente de carbonatação não é restringida, porém quando bem dispersadas a precipitação de carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) é menor provavelmente devido ao menor teor de portlandita, a matriz ser densa pela formação de C-S-H secundário e a microestrutura ser mais compacta;
- A substituição da nanoalumina na pasta de cimento promoveu um aumento na resistência à compressão nas amostras MP 0,5% e SP 1,5% para os corpos de prova não expostos química de  $\text{CO}_2$ , quando comparados ao corpo de prova MP 0%, sem substituição de nanopartícula;
- A dispersão com moinho planetário reduz significativamente o tamanho de grão do cimento e aumenta a área superficial específica, produzindo uma matriz densa e reduzindo assim a carbonatação. Mas em presença de nanoalumina a densidade diminuiu e a profundidade de carbonatação aumentou;
- A dispersão de sonificador de ponteira proporcionou a obtenção de pastas com resistência à compressão próxima à da pasta padrão referência para o teor de nanoalumina de 0,5% e cerca de 45,5% superior para o teor de 1,5%. E produziu pastas com resistências à compressão similares à da pasta padrão referência após reação com  $\text{CO}_2$ .

- A principal vantagem do uso de nanoalumina é que esta, quando bem distribuída, leva a uma menor precipitação de carbonatos. A quantidade de nanoalumina que proporcionou o melhor desempenho foi 0,5% e o método de dispersão que proporcionou melhor homogeneidade foi o de sonicador de ponteira.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o comportamento das pastas de cimento com nanopartículas em presença de CO<sub>2</sub> para idades superiores aos 21 dias e em temperaturas mais elevadas;
- Estudar diferentes tempos e métodos para dispersão de nanopartículas em pasta de cimento para posterior avaliação da influência no processo de degradação;
- Investigar o efeito da nanoalumina na hidratação do cimento classe G e as influências na microestrutura;
- Avaliar a influência de aditivos nas propriedades e na resistência a degradação das pastas de cimento com substituição de nanopartículas;
- Investigar o efeito da substituição de nanopartículas não pozolânicas na pasta de cimento e avaliar a degradação em presença de CO<sub>2</sub>.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, K, R. Gholami, P. Choate, B.H. Nagaratnam. A review on cement degradation under CO<sub>2</sub>-rich environment of sequestration projects. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, 27, pp. 1149-1157, 2015.

ABID, K., Gholami, R., Tiong, M., Nagaratnam, B., Sarmadivaleh, M., Mostofi, M., Bing, C.H., Muktadir, G. A pozzolanic supplementary material to reinforce class G cement used for drilling and completion operations. **J. Pet. Sci. Eng.** 177, p. 79–92, 2019.

ADAMSON, A.W, Gast, A.P. Physical Chemistry of Surfaces. (6th Edition), **Wiley-Interscience**, New York, 1997.

ADEOYE, J.T., Beversluis, C., Murphy, A., Li, V.C., Ellis B.R. Physical and chemical alterations in engineered cementitious composite under geologic CO<sub>2</sub> storage conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Vol. 83, p. 282-292, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-sal. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/estudos/aproveitamento-gn-pre-sal.pdf>> Acesso em: 01/09/2020.

AHMADI, B.,Shekarchi, M. Use of natural Zeolite as a supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites.** 32. 134-141, 2010.

AHMED. H, I. Behavior of magnetic concrete incorporated with Egyptian nano alumina, AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. ISO 10426-1: Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 1: Specification.



Specification for Cements and Materials for Well Cementing - ANSI/API SPECIFICATION 10A. 2009. 24 ed. 38p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Terminology Relating to Nanotechnology. ASTM-E2456 – 06: 2012.

AMINU, M.D., Nabavi, S.A., Rochelle, C.A., Manovic, V. A review of developments in carbon dioxide storage. **Appl. Energy**, 208, pp. 1389-1419, 2017.

ANSARIZADEH, M., Dodds, K., Gurpinar, O., Pekot, L. J., Kalfa, Ü., Sahin, S., Uysal, S., Ramakrishnan, T. S., Sacuta, N., & Whittaker, S. Carbon dioxide-challenges and opportunities. **Oilfield Review**, 27(2), 36-50, 2015.

ANWAR, M. N.; Fayyaz, A.; Sohail, N. F.; et al. CO2 capture and storage: A way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 131–144, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831:Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

AURORA, V., Saran, R.K., Kumar, R, Yadav, S. Separation and sequestration of CO2 in geological formations. **Materials Science for Energy Technologies** 2, 647–656, 2019.

BACHU, S. CO2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 254-273, 2008.

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

BAGHERI, M., Shariatipour, S.M., Ganjian, E. A review of oil well cement alteration in CO<sub>2</sub>-rich environments. **Construction and Building Materials**, Vol. 186, p. 946-968, 2018.

BALTHAR, M. L. B. C. K. V. **Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimento leves e fibrosas para poços de petróleo**. Rio de Janeiro. 2010. 361 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Instituto de Alberto Luiz Coimbra COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

BARBHUIYA, S.; Kukherjee, S.; Nikraz, H. Effects of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on early-age microstructural properties of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 189-193, 2014.

BARLET-GOUEDARD, V., James, S., Drochon, B., Piot, B., Jean-Philippe, C. Cement Composition for Carbon Dioxide Supercritical Environment. US Patent, US 8,091,642 B2, 2012.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. Solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. **Int. J. Greenh. Gas Control**, 3, pp. 206-216, 2009.

BATISTA. S.G, Schemmer. B, L, Siqueira. A. T, Costa. M. E. Chemical resistance and mechanical properties of nanosilica addition in oil well cement, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Volume 196, 2021,107742, 2020.

BEHFARNIA, K. Salemi, N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete, **Construction and Building Materials**, v. 48, 580-584, 2013.

BENSON, S. M., & Cole, D. R. CO<sub>2</sub> Sequestration in Deep Sedimentary Formations. **Elements**, 4, 325-331, 2008.

BJORGE, R., Gawel, K., Panduro E.A.C., Malin T. Carbonation of silica cement at high-temperature well conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Vol. 82, p. 261-268, 2019.

BJORNSTROM. J, Martinelli. A, Johnson, J.R.T, Matic. A, Panas. I. Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium–Silicate–Hydrate Formation in Cement. **Chemical Physics Letters**. 392, 2014.

BOSKOVIC, L.; Agranovski, I. E.; Altman, I. S.; Braddock, R. D. Filter Efficiency as a Function of Nanoparticle Velocity and Shape. **Journal Aerosol Science**. v. 39, p. 635-644, 2008.

BOSKOVIC, L.; Agranovski, I. E.; Braddock, R. D. Filtration of nanosized particles with different shape on oil coated fibers. **Journal Aerosol Science**. v. 38, p. 1220-1229, 2007.

BOSKOVIC, L.; Altman, I. S.; Agranovski I. E.; Braddock R. D.; Myojo, T.; Choi, M. Influence of Particle Shape on Filtration Processes. **Aerosol Sci. Technol**. v. 39, p. 1184-1190, 2005.

BOURGOYNE Jr., A.T., Chenevert, M.E., Milheim, K.K. and Young Jr., F.S. **Applied Drilling Engineering**. Society of Petroleum Engineers, Richardson. 1986.

BRANDL, J. Cutler, A. Seholm , M. Sansil , G. Cementing solutions for corrosive well environments. **SPE Drill. Complet.**, 26, pp. 208-219, 2011.

BURTON, W. K, N. Cabrera, F.C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 243 (866), pp. 299-358, 1951.

CABRAL, Kleber Cavalcanti. **Efeito da substituição de cargas minerais leves na resistência mecânica de grautes para cimentação de poços offshore.** Natal. 2011. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

CAO, P., Karpyn, Z. T., Li, L. Self-healing of cement fractures under dynamic flow of CO<sub>2</sub>-rich brine, **Water Resour. Res.**, 51, 4684– 4701, 2015.

CARROLL. S, Carey. W. J, Dzombak. D, Huerta. J. N, Li. L, Richard. T, Um. W, Walsh. C.D.S, Zhang. L. Review: Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity on CO<sub>2</sub> storage environments, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, volume 49, 149-160, 2016.

CEVOLANI, T. J. **Modelagem matemática do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos profundos.** Espírito Santo. 2016. 136p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energia. Universidade Federal do Espírito Santo Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Brasil.

CHALMERS, H, Gibbins. J. Initial evaluation of the impact of post-combustion capture of carbon dioxide on supercritical pulverized coal power plant part load performance. **Fuel**, 86, pp. 2109-2123, 2007.

CHEN. L, Zhou. L, Liu. Y, Deng. S, Wu. H, Wang. G. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide (nano-TiO<sub>2</sub>) on. **Ecotoxicology and environmental safety**. 84. 155-62, 2012.

CHESHIRE, M. Stack, A. Carey, B. Anovitz, L. Prisk, T. Ilavsky, J. Wellbore cement porosity evolution in response to mineral alteration during CO<sub>2</sub> flooding. **Environmental science & technology**. 51. 2017.

CHOO LAEI. M, Rashidi. A, Ardjmand. M, Yadegari. A, Soltanian. H. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. **Materials Science and Engineering: A**. 538. 288–294, 2012. **Construction and Building Materials**, Volume 150, Pages 404-408, 2017.

COSTA, B.L. S., Freitas, J.C.O., Santos, P. H. S., Melo, D. M. A., Oliveira, Y. H. Carbonation in oil well Portland cement: Influence of hydration time prior to contact with CO<sub>2</sub>. **Construction and Building Materials**, Volume 159, 20, p. 252-260, 2018.

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

DALLA VECCHIA, F. Dos Santos. M.J.H.V, Schütz. K. M, Ponzi, D.G.G, Stepanha. G, S, A. Malfatii, F. C, Costa, M. E. Wellbore integrity in a saline aquifer: Experimental steel-cement interface degradation under supercritical CO<sub>2</sub> conditions representative of Brazil's Parana basin. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Volume, 98, 2020.

DALLA VECCHIA, Felipe. **Avaliação da Degradação por CO<sub>2</sub> Supercrítico da Pasta de Cimento Empregada em Poços de Petróleo**. Porto Alegre. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

DAVARAZAR, M., Jahanianfard, D., Sheikhejad, Y., Nematia, B., Mostafaie, A., Zandi, S., Khalaj, M., Kamalid, M., Aminabhavi, T.M. Underground carbon dioxide sequestration for climate change mitigation – A scientometric study. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. 33, p. 179–188, 2019.

DEL PINO. P, Pelaz. B, Zhang. P, Maffre. G, Nienhaus. W, Parak. J. Protein corona formation around nanoparticles—from the past to the future. **Mater. Horiz.**, 1, pp. 301-313, 2014.

DOVE, P.M, N. Han. Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force. **AIP Conference Proceedings**, Vol. 916, pp. 215-234, 2007.

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

ERSHADI, V, Ebadi. T, Rabbani. A.R, Ershadi, L, Soltanian. H. The Effect of Nanosilica on Cement Matrix Permeability in Oil Well to Decrease the Pollution of Receptive Environment. **International Journal of Environmental Science and Development**. 2. 128-132, 2011.

FENG, D., Xi, N., Gong, C., Leng, Z., Xiao, H., Li, H., Shi, X. Portland Cement Paste Modified by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Microstructure Perspective. **Ind. Eng. Chem. Res**, 52, 11575–11582, 2013.

FERNÁNDEZ, B. M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carrey, P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**. p. 193-205, 2004.

GAITERO, J; Campillo, I. A. Guerrero. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cem. Concr. Res.**, 38 (89, pp. 1112 – 1118 Mater. Lett., 60, pp. 356 – 359, 2008.

GALE, J. Geological storage of CO<sub>2</sub>: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done?. **Energy**, v. 29, p. 1329-1338, 2004.

GALÍNDEZ, J.M; Molinero, J. Assessment of the long-term stability of cementitious barriers of radioactive waste repositories by using digital-image-based microstructure generation and reactive transport modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 12781289, 2010.

GASDA, S.E.; Bachu, S.; Célia, M.A. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**, v. 46, n. 6-7, p. 707-720, 2004.

GAURINA-MEDIMUREC, N. The influence of CO<sub>2</sub> on well cement, the mining geology-petroleum. **Engineering Bulletin**, Vol. 22, No. 1, 2010.

GHADAMI A, Ehsani M, Khonakdar HA. Vinyl ester/glass flake nanocomposites: an overview of chemical and physical properties. **J Compos Mater** 48(13):1585–1593. 2014.

GLEIZE, P. J. P., CYR, M., ESCADEILLAS, G. Efeitos do metacaulim na retração autógena de pastas de cimento. Rio de Janeiro: **IBRACON**, 2007.

GOWDA. R, Narendra, H. Nagabushan, B.M, Rangappa, D, Prabhakara, R. Investigation of nano-alumina on the effect of durability and micro-structural properties of the cement mortar. **Materials Today: Proceedings**. 4, 12191-12197, 2017.

GOZALPOUR, F; Ren, S. R; Tohidi, B. CO<sub>2</sub> EOR and storage in oil reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 60, p. 537-546, 2005.

GRIFFIN. A, Rahman. M, Kim. J, Reda, T, M. The significance of nanosilica on degradation of oil well cement in carbonated brine environments. **In International Conference on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures**. 372-379, 2013.

GUNDOGAN, O.; Mackay, E.; Todd, A. Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO<sub>2</sub> storage in target sandstone reservoirs. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1805-1816, 2011.

HADI, H.A.; Ameer, H.A. Experimental Investigation of Nano Alumina and Nano Silica on Strength and Consistency of Oil Well Cement. **Journal of Engineering**. 23 (12), 51-69, 2017.

HASTENPFLUG, Daniel. **Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO<sub>2</sub>: influência na resistência à degradação por ataque ácido**. Porto Alegre. 2012. 271p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

HEIKAL. M, Ismail MN, Ibrahim NS. Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Constr. Build Materials**,91:232–242, 2015.

HESSE, M.A.; Orr Jr, F.M.; Tchelepi, H.A. Gravity currents with residual trapping. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 611, p. 35-60, 2008.

HOFFMANN, R; Jahn, S. L; Bavaresco, M; Sartori, T. C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz; **estado da arte**. 2010. 14 p.

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

HOTZE. E,M, Phenrat. T, Lowry. G,V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. **J. Environ. Qual.**, 39 (6), pp-1909-1924, 2010.

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

HUERTA, N.J., Hesse, M.A., Bryant, S.L., Strazisar, B.R, Lopano, C. Reactive transport of CO<sub>2</sub> saturated water cement fracture: application to wellbore leakage during geologic CO<sub>2</sub> storage. **Int. J. Greenh. Gas Control**, pp.276-289, 2016.

HUI, L; Xu, D; Feng, S; Shang, B. Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 422-427, 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. Global Warming of 1.5°C.An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, 2019.



INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. **Cambridge: Cambridge University Press**, Cambridge, 2005.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. Global CO<sub>2</sub>. Emissions in 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>>. Acesso em: 25/08/2020.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. Technology roadmap. Delivering sustainable bioenergy in 2017. Disponível em: <[http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/11/Technology\\_Roadmap\\_Delivering\\_Sustainable\\_Bioenergy.pdf](http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/11/Technology_Roadmap_Delivering_Sustainable_Bioenergy.pdf)>. Acesso em: 01/10/2020.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. Transforming industry through CCUS. Technology report in 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/transforming-industry-through-ccus>> . Acesso em 01/10/2020.

IYER. J, Chen. X, Carroll. S. Impact of chemical and mechanical processes on leakage from damaged wells in CO<sub>2</sub> storage sites. **Environmental Science & Technology.**, 54, 1196-1203, 2020.

JAHANGIR S, Kazemi S. Effect of nano-alumina (N-Al) and nanosilica (NS) as admixtures on concrete behavior. **International Conference on Advances in Agricultural, Biological and Environmental Sciences**, 2014.

JEONG, Y. J., Youm, K. S., & Yun, T. S. Effect of nano-silica and curing conditions on the reaction rate of class G well cement exposed to geological CO<sub>2</sub>-sequestration conditions. **Cement and Concrete Research**, 109, 208-216, 2018.

JOHNSON D.C., MacLeod C.L., Hills C.D., Accelerated carbonation of stainless steel slag, In: Sebastian (Ed.), **Proceedings of the 5th international conference on the environmental and technical implications of construction with alternative materials**, Spain, pp. 543-551, 2003.

KASCHIEV, D, G.M. van Rosmalen. Review: nucleation in solutions revisited. **Cryst. Res. Technol.**, 38, pp. 555-574, 2003.

KATTAR, J. E. Almeida, N. J. Cimento Portland. **Publicação da Holdercim do Brasil**. São Paulo. 1999.

KAWASHIMA. S, Seo. Hersam. M, Shah. S. Dispersion of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash–cement systems. **Mater. Struct.**, 47, 2014, pp. 1011 - 1023, 2014.

KELLER.A, Wang. H, Zhou. D, Lenihan. G, Cherr, B, Chardinale, R. Miller, Z. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. **Environ. Sci. Technol**, 44, pp.1962-1967, 2010.

KIHARA, Y.; Centurione, S. L. O cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: **IBRACON**, 2005. p. 295–322.

KOCAK, Y; Nas, S. The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristic of blended cements. **Construction and Building Materials**, n. 73, p. 25-32, 2014.

KURDOWSKI, W. **Cement and Concrete Chemistry**, 1<sup>a</sup> Ed. Springer, 2014.

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. V.; Dzombak, D. A.; Thaulow, N. Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 6237–6242, Aug. 2008.

KUTCHKO, Barbara *et al.* Degradation of well cement by CO<sub>2</sub> under geologic sequestration conditions. **Environmental Science & technology**, United Status, 19 may. 2007.

LAUDET, J.B, Garnier. A, Neuville. N, Guen. Y, Fourmaintraux. D, Rafai. N, Burlion. N, Shao. J. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO<sub>2</sub> Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy procedia**.4, 2011.

LEDESMA, R.B., Lopes, N.F., Bacca, K.G, Moraes, M.K, Costa, E.M. Zeolite and fly ash in the composition of oil well cement: Evaluation of degradation by CO<sub>2</sub> under geological storage condition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Vol. 185, 106656, 2020.

LEE.B.Y. Effect of titanium dioxide nanoparticles on early age and long term properties of cementitious materials. **Georgia Institute of Technology Publication**. 2012.

LESTI M, Tiemeyer C, Plank J. CO<sub>2</sub> stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture and storage (CCS) wells. **Cem. Concrete Res.** 45:45–54, 2013.

LI, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou, Microstructure of cement mortar with nano- particles, **Compos. B Eng.** 35 185–189, 2004.

LI, K. Y. Zhang, S. Wang, J. Zeng. Impact of carbonation on the chloride diffusivity in concrete: experiment, analysis and application. **Mater. Struct.**, 51 (6), 2018.

LITEANU. E, Spiers. C.J. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>. **Chemical Geology**. 281, 2011.

LIU, P.C, Zhang, X.K, Wu Y.B. Enhanced oil recovery by air-foam flooding system in tight oil reservoirs: study on the profile-controlling mechanisms. **J. Petrol. Sci. Eng.**, 150, pp. 208-216, 2017.

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

MAAGI, M.T., Lupyana, S.D., Gu, J. of Nano-SiO<sub>2</sub>, Nano-TiO<sub>2</sub> and Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Fluid Loss in Oil-Well Cement Slurry. **International Journal of Concrete Structures and Materials** volume 13, Article number: 62, 2019.

MADANI, H, Bagheri, A, Parhizkar, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**. 42. 1563–1570, 2012.

MAHMOUD, A.A., Elkatatny, S. Mitigating CO<sub>2</sub> reaction with hydrated oil well cement under geologic carbon sequestration using nanoclay particles. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Vol. 68, 2019.

MAMANI, J. B. **Estrutura e propriedade de nanopartículas preparadas via sol-gel**. São Paulo. 2009. 184p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, Brasil.

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

MARCHETTI, C., 1977. On geoengineering and the CO<sub>2</sub> problem. *Clim. Change* 1 (1), 59e68.

MARTIRENA, F. J. Scrivener, K.L. Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary blend cement in Cuba. **Advances in cement research**, p.323- 329, 2015.

MATHIASSEN, O. M. 2003. CO<sub>2</sub> as Injection Gas for Enhanced Oil Recovery and Estimation of the Potential on the Norwegian Continental Shelf. **Technical report**, NTNU - Norwegian University of Science and Technology.

MATTEO, E.N., Huet, B., Jové-Colón, C.F., Scherer, G.W. Experimental and modeling study of calcium carbonate precipitation and its effects on the degradation of oil well cement during carbonated brine exposure. **Cement and Concrete Research**, Vol. 113, p. 1-12, 2018.

MCELROY, P, Emad, H, Surowiec, K, Casadonte, J. D. Mechanical, rheological, and stability performance of simulated in-situ cured oil well cement slurries reinforced with alumina nanofibers, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Volume 183,106415, 2019.

MEHTA, P. K, Monteiro, P. J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. **Ed. Pini, São Paulo**, 573p, 1994.

MEHTA, P. K. Rice husk ash – A unique supplementary cementing material. In: Advances in concrete technology. **CANMET**. Ottawa, p. 407-43, 1992.

MEHTA, P. K.; Monteiro, P. J. M. Concrete: microstructure, properties, and materials. 3rd ed. ed. New York: **McGraw-Hill**, 2006.

MEHTA, P.K., Monteiro, P.J.M. Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais, 1 ed., **Ibracon**, São Paulo, 2008.

MENDES, TM, Hotza, Repette WL. Nanoparticles in cement based material: a review. **Adv Mater Sci** 40(1):89–96, 2014.

MENG. T, Yu Y, Qian X, Zhan S, Qian K. Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of cement mortar. **Constr Build Mater** 29:241–245, 2012.

MILLS. R, V.M.M. Lobo, V.M.M. Self-Diffusion in Electrolyte Solutions. **Elsevier**, Amsterdam.1989.

MITO,S., Xuea,Z., Satohb, 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**, 39, 420–431, 2015.

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Efeito da substituição de nanopartículas pozolânicas nas propriedades e estrutura da pasta de cimento classe G em meios ricos em CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2016. 137p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Influência da Temperatura no Processo de Degradação da Pasta de Cimento Classe G quando Submetida às Condições de Armazenamento Geológico de Carbono**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado

em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

MOREL, F.M.M. Principles of Aquatic Chemistry. **Wiley-Interscience**, New York. 1983.

NAGROCKIENE.D, Girskas. G. Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition. **Construction and Building Materials**. 113. 964-969, 2016.

NAKANISHI, E. Y.; Frías, M; Martínez-Ramirez, S; Santos, S. F.; Rodrigues, M. S.; Rodrigues, O.; Savastano, H. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca (OH)<sub>2</sub> pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391-398, 2014.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Global Monitoring Laboratory**. Disponível em <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html>>  
Acesso em: 01/09/2020.

NAZARI, S. Riahi. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in concrete and different curing media, **Energy Build**. 43, 1480–1488. 2011.

NELSON, E. B. **Well Cementing**. Texas: Schlumberger Educational Services, 1990.

NEVES, S. B.; Mustafa, G. S. Separação e captura de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias. In: Ziliotto, M. A. (Org.). **Mudanças Climáticas, Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, p. 219 – 235, 2009.

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

NICOLÁS. P. M, Navarro. I, Fernández. J, Alvarez. J. The Effect of TiO<sub>2</sub> Doped Photocatalytic Nano-Additives on the Hydration and Microstructure of Portland and High Alumina Cements. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, 2017.

NIVETHITHA. D. Effect of Zinc Oxide Nanoparticle on Strength of Cement Mortar. **International Journal of Science Technology & Engineering**. Volume 3. 1232, 2016.

NÓBREGA, V. C. A. **Estudos de durabilidade frente ao ataque ácido de compósitos Portland-polímero para cimentação de poços de petróleo**. Natal. 2008. 193 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

NOCHAIYA. T, Sekine. Y, Choopun. S, Chaipanich. Arnon. Microstructure, characterizations, functionality, and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. **Journal of alloys and compounds**. 2015.

OBERDORSTER, V.G, Stone, and K. Donaldson, "Toxicology of nanoparticles: A historical perspective," **Nanotoxicology**, vol. 1, Jan. 2007, pp. 2-25, 2007.

OLTULU M, Şahin R. Effect of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: a comparative study. **Energy Build** 58:292–301, 2013.

OLTULU, M., Şahin, R. Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 528, p. 7012-7019, 2011.

OMOSEBI, O.; Maheshwaril, H.; Ahmed, R.; Shah, S.; Osisanya, S.; Santra, A.; Saasen, A. Investigating Temperature Effect on Degradation of Well Cement in HPHT Carbonic Acid Environment. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 1344–1362, Sep. 2015.

ORTIZ, G. R. **Avaliação da integridade da pasta de cimento classe G com a rocha arenita da Bacia do Paraná em condições de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2017. 163p. Tese de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em

Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

ORTIZ, G.R. **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.** Porto Alegre. 2012. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

PANG, X., Jimenez, W.C. Iverson, B.J. Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, 54, 69–7, 2013.

PAPADAKIS, V.G, MN Fardis, CG Vayenas. Hydration and carbonation of pozzolanic cements. **ACI Mater. J.**, 89, pp. 119 – 130, 1992.

PAUL, S.C., van Rooyen, A.S., van Zijl, G.P.A.G., Petrik, L.F. Properties of cement-based composites using nanoparticles: a comprehensive review. **Construct. Build. Mater.** 189, 1019–1034, 2018.

PEREIRA, J. C. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, Campolide-Lisboa, 2010.

PINTO, G. M. N, E. **Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo.** Natal. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

RADONJANIN, M.V, Malesev, S. Marinkovic, A. E. S. A. Malya. Green recycled aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 47, pp. 1503- 1511, 2013.

RAZA, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., Rabiei, M. Significant aspects of carbon capture and storage – A review. **Petroleum**, In press, 2018.



RIMMELÉ, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. In. J. **Greenhouse Gas Control**, 2008.

RZEPKA, M. e Kedzierski, M. The Use of Nanomaterials in Shaping the Properties of Cement Slurries Used in Drilling. **Energies**, 2020.

SAID. S, S. Mikhail. S, Riad. M. Recent processes for the production of alumina nanoparticles, **Materials Science for Energy Technologies**, Volume 3, 344-363, 2020.

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

SANTOS. R. C. R. **Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo–Cu (Ni ou Co) Suportado em Alumina para Conversão do Glicerol a Intermediários Químicos**. Fortaleza. 2016. 180 p. Tese (Doutorado em química). Universidade Federal do Ceará, Brasil.

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

SCRIVENER, K.L.; Nonat, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SENF. L, Hotza. D, Lucas. S, Ferreira. V, Labrincha, J.A. Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> Addition on the Rheological Behavior and the Hardened Properties of Cement Mortars. **Materials Science and Engineering A**. 532. 354-361, 2012.

SHENG, T. Y, Lin H. C, Chung H.K. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. **Cem. Concr. Res.**, 35, pp. 782-787, 2005.

SINGH, N. **A Systems Perspective for Assessing Carbon Dioxide Capture and Storage Opportunities**. 2004. 89 p. Thesis (Master of Science in Engineering and Management) - Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2004.

SOARES, L; Braga, R. M; Freitas, J. C.O; Ventura, R. A; Pereira, D; Melo, D. The effect of rice husk ash pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 80-85, 2015.

SOLOMON. S, Carpenter, M. Flach TA. Intermediate storage of carbon dioxide in geological formations: a technical perspective. **Int, J, Greenhouse Gas Control**. 2008.

SOMORJAI. G, A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. **Wiley Interscience**, New York, 1994.

STANGER, Rohan; WALL, Terry. Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 69–88, 2011.

STENHOUSE, M. J.; Gale, B; Zhou, W. Current status of risk assessment and regulatory frameworks for geological CO<sub>2</sub> storage. GHGT-9 Conference. **Energy Procedia**, v. 1, p. 2455–2462, 2009.

STRAZISAR, B. Kutchko, N. H. Chemical Reactions of Wellbore Cement Under CO<sub>2</sub> Storage Conditions: Effects of Cement Additives, **Energy Procedia**, 3603–3607,2009.

THAULOW, N., Lee, R. J., Wagner, K., and Sahu, S. Effect of calcium hydroxide on the form, extent, and significance of carbonation. In J. Skalny, J. Gebauer, and I. Odler (Eds.), **Calcium Hydroxide in Concrete**. The American Ceramic Society. (pp. 191-201). Westerville, Ohio, 2001.

THAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. **London: Academic Press**, 475p, 1997.

THOMAS, J. E. **Fundamentos Engenharia Petróleo**. RIO DE JANEIRO: EDITORA INTERCIÊNCIA :PETROBRAS, 2001.

TIONG. M, Gholami. R, Rahman. M, Irawan, S. An approach to enhance the durability and mechanical properties of Class G cement using nano materials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. 2019.

TOFTEGAARD, Maja B.; BRIX, Jacob; JENSEN, Peter A.; et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 581–625, 2010.

TSAMPALI. E, Stefanidou. M, Tsardaka. E.C, Pavlidou. E, Paraskevopoulos. K. Comparative Study of the Properties of Cement Pastes Modified with Nano-Silica and Nano-Alumina. **Solid State Phenomena**, 286. 133-144, 2019.

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

VELAYATI, A; E. Kazemzadeh, H. Soltanian, B. Tokhmechi. **Gas migration through cement slurries analysis: a comparative laboratory study**. Int. J. Min. Geo-Eng., 49, pp. 281-288, 2015.

VELÁZQUEZ, S.; Monzó, J.; Borrachero, M. V.; Soriano, L.; Payá, J. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. **Thermochimica Acta**, n. 632, p. 29-36, 2016.

VERAS-AGULHO, J., Choraz-Ligero,V., Portillo-Rico, D., Garcia-Casas, M., Gutierrez-Martinez, A., Mieres-Royo, J. Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. **Nanotechnology in construction**, vol. 3 Springer. Berlin Heidelberg, 2009.

VICHOT, A.; Ollivier, J.P. La durabilité des bétons. In: NONAT, A. L'hydratation des ciments. 2 ed., Paris, **Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées**, 2008.

WEERDT, K. De; Justnes, H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 215–222, 2015.

WILBERFORCET., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A.H., Olabi, A.G. Outlook of carbon capture technology and challenges. **Science of The Total Environment**, Vol. 657, p. 56-72, 2019.

WILSON, E.; Johnson, T.; Keith, D. Regulating the ultimate sink: managing the risks of geologic CO<sub>2</sub> storage. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 36, p. 3476-3483, 2003.

XU, B., Yuan, B., Wang, Y., Zeng, S., Yang, Y. Nanosilica-latex reduction carbonation-induced degradation in cement of CO<sub>2</sub> geological storage wells. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Vol. 65, p. 237-247, 2019.

ZHAN, B. J; Xuan, D. X; Poon, C. S. The effect of nanoalumina on early hydration and mechanical properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 169–176, 2019.

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

ZHANG, Z. et al. Critical role of small micropores in high CO<sub>2</sub> uptake. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 7, p. 2523-2529, 2013.

ZHANG. M, Li. H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement. *Construction and Building Materials* – **Construction and Building Materials**. 25. 608-616, 2011.



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)