



PUCRS

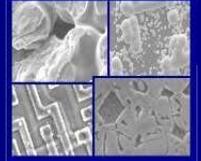
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

# **AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO DA PASTA DE CIMENTO EMPREGADA EM POÇOS DE PETRÓLEO**

**FELIPE DALLA VECCHIA**

**ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO**

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

**Porto Alegre**

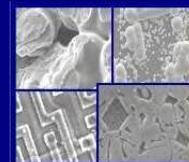
**Março, 2009.**



PUCRS

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO DA PASTA DE CIMENTO EMPREGADA EM POÇOS DE PETRÓLEO**

**FELIPE DALLA VECCHIA**

ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

ORIENTADOR: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. Eleani Maria da Costa

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

*Trabalho vinculado ao Projeto "Avaliação da Resistência a Carbonatação de Cimentos Empregados em Poços de Petróleo" – convênio nº 15 PUCRS/PETROBRAS*

**Porto Alegre  
Março, 2009.**

*"Nós, cientistas, acreditamos que o que nós e nossos semelhantes fizermos ou deixarmos de fazer nos próximos anos determinará o destino de nossa civilização. E consideramos nossa tarefa explicar incansavelmente essa verdade, ajudar as pessoas a perceber tudo o que está em jogo, e trabalhar, não para contemporizar, mas para aumentar o entendimento e conseguir, finalmente, a harmonia entre os povos e nações de diferentes pontos de vista."*

*(Albert Einstein)*

## DEDICATÓRIA

Para conseguirmos alcançar um sonho são necessárias várias virtudes, porém acredito que para mim, paciência, garra, alegria e perseverança são muito importantes. Dedico este trabalho ao meu pai Sergio, que me ensinou que paciência é muito importante para não tomarmos decisões precipitadas; à minha mãe Noemia, que mostra-nos dia-a-dia que garra é indispensável para vencer na vida; ao meu irmão Rodrigo, que sempre mostrou que alegria é fundamental para enfrentar os problemas da melhor forma; e à minha namorada Fernanda, que sempre está ao meu lado dando o apoio que preciso e que sempre mostra que perseverança é a energia necessária para subirmos os degraus do sucesso.

Obrigado por me ajudarem a tornar mais um sonho realidade e por fazerem da minha vida uma alegria.

## **AGRADECIMENTOS**

Os agradecimentos... Pois é, parecia que iria demorar muito para escrever esta parte da minha dissertação, enfim, chegou a vez de agradecer aos muitos que participaram, deram incentivo e apoio na minha caminhada para a conclusão deste trabalho.

À minha mãe Noemia, exemplo de pessoa batalhadora; ao meu pai Sergio, um porto seguro; ao meu irmão Rodrigo, pessoa que muito admiro; e à minha namorada Fernanda, pelo incentivo que recebo em todas as minhas decisões. Obrigado por tudo. Agradeço também à Thereza, Luiz, Carla e Luiza, pessoas com quem também divido minhas angústias e minhas conquistas.

À minha amiga, colega de trabalho e orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleani Maria da Costa, que me deu a oportunidade deste trabalho, confiou na minha capacidade e se colocou sempre a disposição para discussões e esclarecimentos. Obrigado pela orientação e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao grande amigo e colega de trabalho e profissão, Martimiano Krusciel Moraes, pelas horas de discussão sobre os experimentos, projetos, metodologias, etc. que, com certeza, foram muito importantes para a conclusão deste trabalho.

Ao centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS e ao LABELO pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica e testes preliminares de resistência à compressão.

Ao Professor Fernando Recena da PUCRS por prontamente ter disponibilizado toda a estrutura do Laboratório de Materiais de Construção Civil e ter se colocado a disposição para esclarecimentos.

À Cristina Simões (Petrobras/Cenpes) e à Holcim pelo fornecimento do cimento para a realização deste trabalho e ao Professor João Marcelo Ketzer da PUCRS pela participação e ajuda nesta etapa.

À Petrobras pelo apoio financeiro e à PUCRS pela bolsa de mestrado.

Aos colegas de trabalho do Grupo de Pesquisas de Integridade de Poços do Centro de Excelência em pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (PROINPO-CEPAC), Eleani Maria da Costa, Jairo O. Andrade, Lisiane Morfeu Tavares, Nicole Schiper, Rafael Britto, Daniel Hastenpflug e Martimiano K. Moraes.

Aos amigos por quem sinto orgulho de ter a amizade de vocês: Sergio Domingos Alegre (*Serginho*), José Eduardo (*Eduardo*), Carlos Alexandre dos Santos (*Bigorna*), Vanderlei Ochôa e Mozart Macagnan. A ajuda de vocês foi muito importante. Muito Obrigado.

À **todos** os colegas do CEPAC, por quem tenho um imenso orgulho e admiração pelo trabalho que realizam, mais especialmente aos amigos *Choldras* com quem tenho mais contato: Marti, Lisi, Nicole, Rafael, Daniel, Martinha, Natália, Vivi, Lia, Jonatã, Gláu, Naná (*Natacha, Samantha, Cassandra*), Cristian (*Garibaldi*) Claudia, Gesi (*Super Tchú*), Luli, Déa, Deise, Gabi, Carol M., Rodrigo, Luiz, Adriano (*Vush*), Alex, Anderson (*que!?*), Andressa Esswein, Monika, Andressa Lemes, Cleiton, Giancarlo (*Mafioso*) Caporale, Larissa, Vanessa. Obrigado pela amizade, pelas festas, pelas alegrias, enfim, é um prazer trabalhar junto com vocês.

À Patricia, Sol e Stela pela ajuda nos momentos de falta de inspiração e aos amigos Augusto Geroldo, Gabriel Melchiors (*Gabrielzito*), César Nunura (*Nunura*), Bruno Farenzena, Bárbara Mager, Paulo César Marques (*César*), pelos churrascos, conversas e momentos de descontração.

E por último, e não menos importante, gostaria de agradecer especialmente à Deus por estar presente em minha vida, dando o apoio e amparo necessário para continuar lutando. Serei eternamente grato.

À todos, o meu sincero, MUITO OBRIGADO.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>14</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>15</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1. Objetivos específicos.....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Propriedades do Dióxido de Carbono .....</b>	<b>20</b>
3.1.1. Propriedades Físicas do CO <sub>2</sub> .....	20
3.1.2. Efeito da Presença do CO <sub>2</sub> na Água.....	23
<b>3.2. Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Principais Opções de Armazenamento Geológico do CO <sub>2</sub> .....	26
3.2.1.1. Campos de Óleo e Gás.....	26
3.2.1.2. Aquíferos Salinos.....	27
3.2.1.3. Camadas de Carvão Profundas.....	28
<b>3.3. Processos de Perfuração e Cimentação de Poços .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4. Formas de Vazamento de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>3.5. Cimentos Portland Empregados na Construção de Poços .....</b>	<b>34</b>
3.5.1. Composição Química do Cimento Portland .....	34
3.5.2. Classificação dos Cimentos Empregados em Poços de Petróleo.....	35
3.5.3. Hidratação do Cimento .....	37
<b>3.6. Processo de Degradação Acelerada da Pasta de Cimento por CO<sub>2</sub> Supercrítico .....</b>	<b>39</b>
3.6.1. Mecanismo de Degradação da Pasta de Cimento na Presença de CO <sub>2</sub> Supercrítico .....	39
3.6.2. Equipamentos Utilizados para Realizar os Ensaios de Degradação.....	45

<b>3.7. Influência das Condições de Cura na Dinâmica da Degradação da Pasta de Cimento .....</b>	<b>46</b>
<b>3.8. Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento .....</b>	<b>47</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1. Projeto dos Reatores .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2. Preparação dos Corpos-de-prova de Pasta de Cimento.....</b>	<b>55</b>
4.2.1. Preparação da Pasta de Cimento .....	56
4.2.2. Moldagem e Cura dos Corpos-de-prova .....	57
<b>4.3. Ensaio de Degradação de Pasta de Cimento na Presença CO<sub>2</sub> Supercrítico</b>	<b>58</b>
<b>4.4. Caracterização dos Corpos-de-prova Após os Ensaio de Degradação ....</b>	<b>59</b>
4.4.1. Procedimento de Medida de pH.....	60
4.4.2. Caracterização Microestrutural .....	60
4.4.3. Medidas de Microdureza Vickers .....	61
4.4.4. Ensaio de Resistência à Compressão.....	62
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>5.1. Desempenho dos Vasos de Pressão dos Reatores .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2. Alteração do pH.....</b>	<b>66</b>
<b>5.3. Alteração da Microestrutura da Pasta de Cimento Após os Ensaio de Degradação.....</b>	<b>67</b>
<b>5.4. Resultados dos Ensaio Microdureza Vickers .....</b>	<b>84</b>
<b>5.5. Resultados de Resistência à Compressão .....</b>	<b>87</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>
<b>9. PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS VINCULADOS A ESTE TRABALHO</b>	<b>101</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> .....	21
Figura 3.2. Variação na densidade do CO <sub>2</sub> líquido em função da temperatura e pressão.....	22
Figura 3.3. Diagrama de fases da água. ....	23
Figura 3.4. Injeção de CO <sub>2</sub> para recuperação avançada de óleo (EOR) com armazenamento por retenção de CO <sub>2</sub> .....	27
Figura 3.5. Exemplo de armazenamento de CO <sub>2</sub> em aquífero salino.....	28
Figura 3.6. Estrutura esquemática do carvão.....	29
Figura 3.7. Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo..	30
Figura 3.8. Seção transversal de uma perfuração de poço.....	32
Figura 3.9. Possíveis formas de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros 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).....	34
Figura 3.10. Estrutura dos principais produtos formados pela hidratação do cimento classe H. ....	38
Figura 3.11. Detalhe dos principais produtos da pasta de cimento Portland comum após a hidratação. ....	38
Figura 3.12. Alteração microestrutural da pasta de cimento classe H após reação em meio com CO <sub>2</sub> supercrítico e sua dinâmica de reações. ....	40
Figura 3.13. Corpos-de-prova de cimento degradadas por CO <sub>2</sub> supercrítico.....	42
Figura 3.14. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA. ....	43
Figura 3.15. Comparação entre cimento Portland comum e cimento resistente ao CO <sub>2</sub> produzido pela empresa Schlumberger após 6 meses de reação..	45
Figura 3.16. Reator utilizado em experimentos de degradação de cimento.....	46

Figura 3.17.	Efeito da temperatura de cura no avanço da frente de carbonatação.	47
Figura 3.18.	Resultados de resistência à compressão da pasta de cimento classe G ao longo do tempo de exposição ao CO <sub>2</sub> supercrítico.	48
Figura 4.1.	Desenho do projeto do vaso de pressão do reator (a) e fotografia do reator em aço inoxidável AISI 304 depois do processo de usinagem (b).	51
Figura 4.2.	Desenho esquemático dos reatores.	53
Figura 4.3.	Simulação realizada com o software Pro-Engineer da influência da variação de raio interno do vaso de pressão na distribuição das tensões.	53
Figura 4.4.	Reatores construídos para avaliar a integridade dos materiais empregados na construção de poços.	54
Figura 4.5.	Prateleira utilizada para acomodar os corpos-de-prova em dois meios diferentes de degradação no interior do vaso de pressão (a) e conectores de instrumentação com tratamento superficial de nitreto de titânio (b).	55
Figura 4.6.	Fotografia das pás do mixer.	56
Figura 4.7.	Molde para preparar os corpos-de-prova de pasta de cimento (a) e fotografia de um corpo-de-prova de pasta de cimento após a cura térmica (b).	57
Figura 4.8.	Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal ilustrando a distribuição dos corpos-de-prova.	59
Figura 4.9.	Fotografia indicando a região onde foram seccionados os corpos-de-prova para caracterização por microscopia e microdureza (a) e fotografia da serra de disco diamantado (b).	61
Figura 4.10.	Fotografia do Microdurômetro HMV-2T da marca Shimadzu.	62
Figura 4.11.	Fotografia do corpo-de-prova pronto para ensaio de compressão após o capeamento (a) e fotografia do dispositivo para fazer o capeamento dos corpos-de-prova (b).	63
Figura 4.12.	Máquina utilizada nos de ensaios de resistência à compressão.	63
Figura 5.1.	Valores do pH antes e depois das reações de degradação	66
Figura 5.2.	Alteração de coloração observada nos corpos-de-prova em ambos os meios de degradação.	67

- Figura 5.3. Seção longitudinal (a) e transversal (b) dos corpos-de-prova de pasta de cimento após os ensaios de degradação durante 14 dias em água saturada com CO<sub>2</sub>. ..... 68
- Figura 5.4. Comparação da profundidade de carbonatação entre corpos-de-prova com diferentes tempos de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. .... 69
- Figura 5.5. Interface entre a camada carbonatada e zona de dissolução de um corpo-de-prova com 84 dias de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido ..... 70
- Figura 5.6. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado, obtida por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 28 dias de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido 71
- Figura 5.7. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado, obtida por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 84 dias de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido 71
- Figura 5.8. Comparação da profundidade de carbonatação entre corpos-de-prova com diferentes tempos de reação em água saturada com CO<sub>2</sub> ..... 72
- Figura 5.9. Interface entre a camada carbonatada e zona de dissolução de um corpo-de-prova com 5 dias de reação em água saturada com CO<sub>2</sub>. ..... 73
- Figura 5.10. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado obtidas por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 7 e 21 dias de reação em água saturada com CO<sub>2</sub>. ..... 74
- Figura 5.11. Gráfico do avanço da frente de carbonatação ao longo do tempo... 76
- Figura 5.12. Comparação entre a periferia dos corpos-de-prova em diferentes tempos de reação com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. .... 78
- Figura 5.13. Comparação entre a periferia dos corpos-de-prova em diferentes tempos de reação com água saturada com CO<sub>2</sub>. ..... 79
- Figura 5.14. Microestrutura da superfície da pasta de cimento em alguns tempos de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. .... 80
- Figura 5.15. Comparativo entre a superfície de alguns tempos de reação em água saturada com CO<sub>2</sub>. ..... 81
- Figura 5.16. Exemplo do mecanismo de avanço da frente de degradação em pastas de cimento quando expostas a meios ricos CO<sub>2</sub> supercrítico ..... 82

- Figura 5.17. Microestrutura evidenciando a presença de sílica amorfa na superfície, indicando a ocorrência do fenômeno de bicarbonatação na superfície de corpos-de-prova de experimentos expostos 84 dias em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e 56 dias em água saturada com CO<sub>2</sub>, respectivamente. ....83
- Figura 5.18. Indicação das regiões onde foram realizados os ensaios de microdureza Vickers em cada corpo-de-prova. ....84
- Figura 5.19. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers dos experimentos em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. ....85
- Figura 5.20. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers dos experimentos em água saturada com CO<sub>2</sub>. ....85
- Figura 5.21. Variação percentual de dureza entre o núcleo e a camada carbonatada em ambos meios de degradação. ....86
- Figura 5.22. Resultado dos ensaios de resistência à compressão ao longo do tempo com corpos-de-prova de pasta de cimento nos dois meios de degradação. ....88
- Figura 5.23. Variação percentual da resistência à compressão entre corpos-de-prova não degradados e corpos-de-prova que foram expostos aos dois meios de degradação. ....89
- Figura 5.24. Variação da resistência à compressão dos corpos-de-prova expostos em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido em relação aos corpos-de-prova em água saturada com CO<sub>2</sub>. ....90
- Figura 5.25. Corpo-de-prova com 84 dias de reação em água saturada com CO<sub>2</sub> após o ensaio de resistência à compressão. ....91
- Figura 5.26. Detalhe da fratura do corpo-de-prova de pasta de cimento evidenciando as diferentes regiões que resultam do processo de degradação. ....92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Requisitos químicos do cimento classe G e B.....	36
Tabela 5.1: Valores da profundidade de avanço da frente de carbonatação em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO <sub>2</sub> .....	75

## RESUMO

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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nos últimos anos, a preocupação mundial com a questão da emissão de gases de efeito estufa para a atmosfera tem se intensificado, particularmente relacionada às emissões do gás CO<sub>2</sub>. O desenvolvimento de tecnologias para mitigação de gases de efeito estufa é apontado como uma resposta adequada para conter o aquecimento global e o seqüestro geológico de carbono destaca-se como uma das tecnologias mais importantes, em curto prazo, para este fim. Nesse cenário, os campos de exploração de petróleo maduros ou abandonados apresentam grande viabilidade para armazenamento de CO<sub>2</sub>. A integridade do cimento classe G, que foi desenvolvido para ser utilizado na construção de poços de petróleo, deve ser mantida para evitar que o CO<sub>2</sub> escape pelo poço para a atmosfera. Contudo, esse material pode sofrer degradação pelo meio ácido produzido pelo CO<sub>2</sub> na presença de água das formações geológicas. Para avaliar a resistência da pasta de cimento frente ao CO<sub>2</sub> supercrítico foi desenvolvido um sistema experimental constituído de reatores que simulam as condições encontradas em prováveis sítios de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, corpos-de-prova de pasta de cimento classe G foram submetidos a dois meios de degradação ao longo do tempo, CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, nas condições de temperatura e pressão de 150°C e 15 MPa, respectivamente. As pastas de cimento foram caracterizadas por meio de medidas de pH, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica; microdureza Vickers e ensaios de resistência à compressão. Os resultados obtidos indicaram que o CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e CO<sub>2</sub> dissolvido em água promovem alterações na microestrutura e propriedades mecânicas da pasta de cimento, sendo que a degradação é mais severa no caso da água saturada com CO<sub>2</sub>.

Palavras-Chaves: Degradação de cimento, poços de petróleo, seqüestro geológico de carbono, gases de efeito estufa, CO<sub>2</sub> supercrítico.

## ABSTRACT

DALLA VECCHIA, Felipe. **Evaluation of degradation process on class G cement employed in oil wells in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2009. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In last years the concern about the emission of greenhouse gases to atmosphere is increasing in the entire world, particularly the emission of CO<sub>2</sub> gas. The development of technologies for mitigation of greenhouse gases has frequently emerged as a possible solution to minimize the global warming. The geological carbon sequestration is one of the most important technologies to reduce the disposal of carbonic gas in the atmosphere considering a short term period. In this context, the CO<sub>2</sub> injection in mature or abandoned oil fields has a great potential in economic terms, once it permits enhanced oil recovery (EOR). The maintenance of integrity over time of materials employed in the geological storage of CO<sub>2</sub> is the fundamental importance to guarantee the success of using this technology. In such activities, cement class G with a specific chemical composition is utilized, which has to exhibits a life use longer than the traditional ones, especially if it is considered the hazardous environmental that it is exposal. In this work an experimental apparatus, constituted by reactors that simulate the conditions of CO<sub>2</sub> geological storage was developed in order to investigate the behavior of cement class G on this circumstance. The cement paste samples were submitted to two different ambient, wet supercritical CO<sub>2</sub> and water saturated with CO<sub>2</sub> at 15 MPa and 150 °C. The cement pastes were characterized by means of pH measurements, scanning electron microscopy (SEM), Vickers microhardness and compression tests. The results indicated that both wet supercritical CO<sub>2</sub> and water saturated with CO<sub>2</sub> promoted microstructure and mechanical alterations on the cement pastes. The cement degradation was more severe in the case of water saturated with CO<sub>2</sub>.

Key-words: cement degradation, oil wells, geological carbon sequestration, greenhouse gases, supercritical CO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

A energia produzida e consumida em grande parte do mundo ainda é bastante dependente de combustíveis de origem fóssil e esta realidade continuará por um longo período de tempo enquanto energias provenientes de fontes renováveis não atinjam participação significativa na matriz energética mundial (Wildenborg, 2005). Desta forma, o consumo exagerado de combustíveis fósseis, desde a era industrial, tem levado a um incremento expressivo na quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano, óxidos nitrosos, entre outros, lançados na atmosfera, contribuindo assim para o agravamento do efeito estufa (Ketzer, 2006; Solomon, 2006).

Atualmente, observa-se uma crescente preocupação mundial com a questão da emissão de gases de efeito estufa à atmosfera, particularmente o CO<sub>2</sub>. As conseqüências relacionadas a este fenômeno podem ser verificadas nas mudanças amplamente relatadas nas condições climáticas que vêm ocorrendo ao longo dos últimos anos, como o aumento do nível médio dos mares, fenômenos de desertificação e calamidades naturais (enchentes, furacões, ciclones), acréscimos de temperatura, entre outros (Gasda, 2004; Huet, 2006; Piri, 2005).

O desenvolvimento de tecnologias para mitigação de gases de efeito estufa é freqüentemente citado como uma resposta positiva, em médio prazo, ao aquecimento global. Uma das formas de minimizar a disposição do gás carbônico na atmosfera é a utilização da tecnologia de armazenamento geológico de carbono (Cailly, 2005). Um exemplo disso é a captura e separação do CO<sub>2</sub> antes de sua emissão para a atmosfera, seguida da sua injeção em campos de exploração de óleo e gás depletados em profundidades que variam de 800 até aproximadamente 6500 m, onde as temperaturas e pressões são elevadas e variáveis. Boa parte destes reservatórios (cerca de 80%) está a profundidades maiores que 800 m,

condição essencial para que grandes quantidades de CO<sub>2</sub> possam ser armazenadas. Além dos reservatórios de óleo e gás, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas são outras opções com grande potencial de utilização no que diz respeito à injeção e armazenamento de CO<sub>2</sub> (Cunha, 2006; Gozalpour, 2005). Os reservatórios de óleo e gás e as camadas de carvão, quando utilizados como reservatórios de CO<sub>2</sub>, podem ainda apresentar vantagens econômicas, pois a partir da injeção do CO<sub>2</sub> é possível realizar a recuperação avançada de óleo e gás dos reservatórios e de metano das camadas de carvão (Ketzner, 2006). No entanto, estas operações até então não eram realizadas com o objetivo de armazenamento por longos períodos de tempo e por este motivo os processos relacionados à captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) têm sido pesquisados nos últimos 15 anos, tanto de forma prática como teórica (Wildenborg, 2005).

Conforme foi comentado anteriormente, a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> têm um papel importante para a redução dos problemas relacionados ao aquecimento global, mas esta tecnologia necessita ser bem conhecida para ser empregada de forma adequada e atingir os objetivos desejados. Dessa forma, a resistência à degradação dos materiais empregados na construção dos poços de exploração de hidrocarbonetos e futuramente armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> é muito importante, pois o isolamento do poço produzido pela pasta de cimento, localizada entre o tubo de aço de revestimento do poço e a perfuração nas formações rochosas, deve assegurar a integridade estrutural do poço e das formações durante toda a exploração dos hidrocarbonetos, injeção do CO<sub>2</sub> e armazenamento por longos períodos de tempo (Cailly, 2005). O cimento também é utilizado na operação de abandono de um poço quando este é lacrado com um plugue de pasta de cimento que deve ser resistente à degradação. Este procedimento é conhecido como tamponamento (Duguid, 2005).

A preocupação relacionada à integridade do cimento utilizado nos poços se deve pela reação do hidróxido de cálcio da pasta de cimento com o ácido carbônico, que tende a degradá-lo rapidamente, o que o caracteriza como sendo quimicamente instável em meios ricos em CO<sub>2</sub> (Fernández Bertos, 2005; Hartmann, 1999). A formação do ácido carbônico ocorre quando o CO<sub>2</sub> é injetado em poços de óleo e

gás ativos ou depletados, aquíferos salinos ou camadas de carvão profundas e se dissolve na água que é proveniente das formações geológicas.

Os primeiros cimentos Portland utilizados na construção de poços de petróleo possuíam a vantagem de apresentar baixo custo, porém as propriedades mecânicas de resistência à compressão e dureza são inferiores quando comparados aos cimentos que atualmente são comercializados para estas atividades. Estes cimentos especiais possuem composição química e características específicas para tal finalidade (NBR 9831, 2006) e pressupõe-se que estes devem ter uma vida útil muito superior aos cimentos convencionais, principalmente ao se considerar o ambiente crítico de degradação que o material é exposto.

Contudo, o comportamento da pasta de cimento deve ser estudado e avaliado quanto a sua integridade frente ao CO<sub>2</sub> supercrítico para aplicações em tecnologia de armazenamento geológico de carbono. Estes estudos possibilitarão compreender os mecanismos envolvidos no processo de degradação que ocorre na região do poço e servirão como base para novas pesquisas. A partir disto, estima-se ser possível desenvolver novos materiais dedicados à construção de poços que sejam mais resistentes à degradação, o que possibilitará que o armazenamento geológico seja uma alternativa viável, contribuindo assim para a redução dos problemas relacionados ao aquecimento global.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar a degradação de pastas endurecidas de cimento classe G, empregadas na cimentação e abandono de poços de petróleo, quanto a sua resistência ao CO<sub>2</sub> supercrítico na presença de água por meio do desenvolvimento de um sistema experimental que simule as condições encontradas em prováveis sítios de armazenamento geológico, juntamente com uma metodologia que possibilite avaliar o nível de degradação nestas condições.

### 2.1. Objetivos específicos

- Desenvolver e implantar um sistema experimental para avaliar a degradação por CO<sub>2</sub> supercrítico em pastas de cimento, quando submetidas a meios diferentes de degradação (CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>), simulando a pressão de poços com profundidade de aproximadamente 1500 m (15 MPa) a uma temperatura de 150 °C;
- Investigar a evolução da degradação da pasta de cimento ao longo do tempo quando submetida ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>;
- Analisar as mudanças microestruturais decorrentes da degradação da pasta de cimento ao longo do tempo, por meio da microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica;
- Avaliar as propriedades mecânicas de resistência à compressão e microdureza ao longo do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico na presença de água.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo dedica-se a uma revisão da literatura envolvendo algumas propriedades importantes do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e das alterações que sua dissolução provoca na água. Os conceitos e as principais opções de armazenamento geológico de carbono são também explicados, bem como os processos relacionados à construção de poços, as possíveis formas de vazamento do  $\text{CO}_2$  através do poço, as propriedades do cimento e o mecanismo de degradação deste na presença de  $\text{CO}_2$  supercrítico, evidenciando o papel e a importância do cimento empregado na construção de poços com a função de armazenamento de carbono.

#### **3.1. Propriedades do Dióxido de Carbono**

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) está presente na atmosfera e tem papel vital no meio ambiente como um componente necessário para o ciclo de vida de plantas e animais como, por exemplo, a fotossíntese das plantas que assimilam  $\text{CO}_2$  e fornecem oxigênio, a fermentação de compostos orgânicos (como açúcar) e a nossa própria respiração. Porém, as principais fontes de  $\text{CO}_2$  são provenientes de atividades industriais, como a produção de energia elétrica em plantas termoelétricas, a fabricação de cimento, refinarias, entre outras. O dióxido de carbono na forma gasosa possui um odor um pouco irritante, é incolor e é mais denso que o ar e embora ele seja um constituinte normal do ar, quando presente em altas concentrações pode ser perigoso (IPCC, 2005).

##### **3.1.1. Propriedades Físicas do $\text{CO}_2$**

Nas condições normais de temperatura e pressão o  $\text{CO}_2$  é um gás e em baixas temperaturas o  $\text{CO}_2$  é sólido, conhecido também como gelo seco. O estado físico do  $\text{CO}_2$  varia com a temperatura e com a pressão, conforme é mostrado na Figura 3.1. No aquecimento, se a pressão for menor que 0,52 MPa o sólido irá

sublimar, ou seja, passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso. Em temperaturas intermediárias, entre  $-56,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (entre a temperatura do ponto triplo e crítico), o  $\text{CO}_2$  pode se transformar de vapor para líquido pela sua compressão até a pressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido. Em cada mudança de fase que ocorre através das fronteiras sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, calor é liberado ou absorvido (Figura 3.1). Entretanto, as mudanças de fase que ocorrem da condição supercrítica para a líquida ou da supercrítica para gás não necessitam absorver ou trocar calor. Esta propriedade é muito importante, pois não é necessário manipular o calor associado nas mudanças de fase de líquido-gás que ocorre durante o processo de compressão (IPCC 2005; van der Meer, 2005).

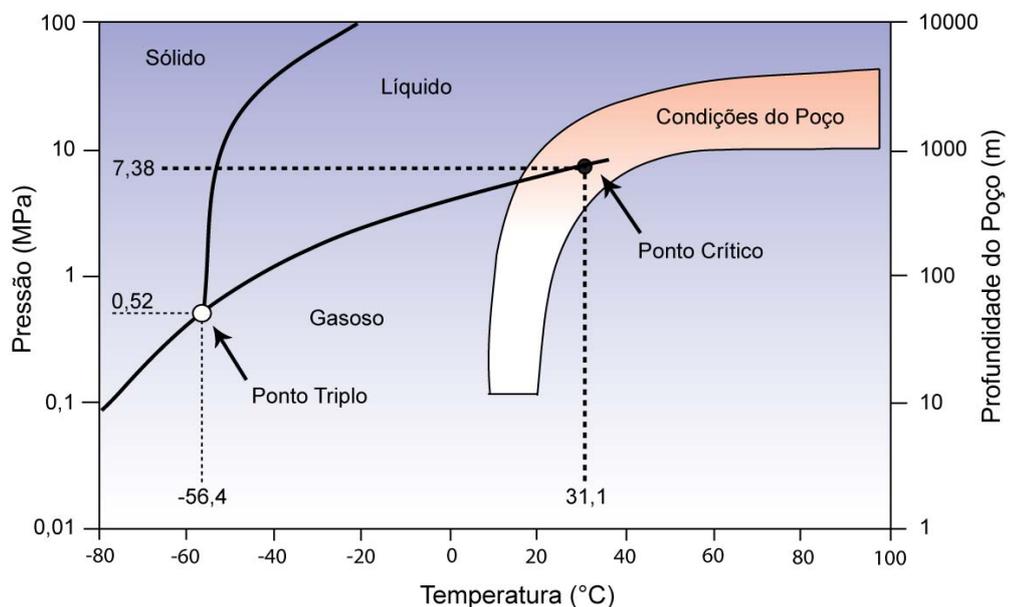


Figura 3.1. Diagrama de fases do  $\text{CO}_2$ . Adaptado de van der Meer et al. (2005).

O  $\text{CO}_2$  estará em estado supercrítico quando ele se encontrar em temperaturas e pressões maiores que  $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $7,38\text{ MPa}$  (temperatura e pressão críticas), respectivamente. Neste estado não pode ser feita distinção entre líquido ou vapor, de tal forma que o  $\text{CO}_2$  é um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua densidade pode ser maior que a densidade da água no estado líquido.

O  $\text{CO}_2$  supercrítico é não polar e é um ótimo solvente para compostos orgânicos, sendo que sua viscosidade e densidade também variam em função da temperatura e pressão (van der Meer, 2005). Sob as condições mais comuns -

temperatura (superior a 30 °C) e pressão (superior a 8 MPa) - no armazenamento geológico o CO<sub>2</sub> pode adquirir uma densidade entre 600 e 800 kg/m<sup>3</sup>, conforme a Figura 3.2 (Bachu, 2000; Ketzer, 2006).

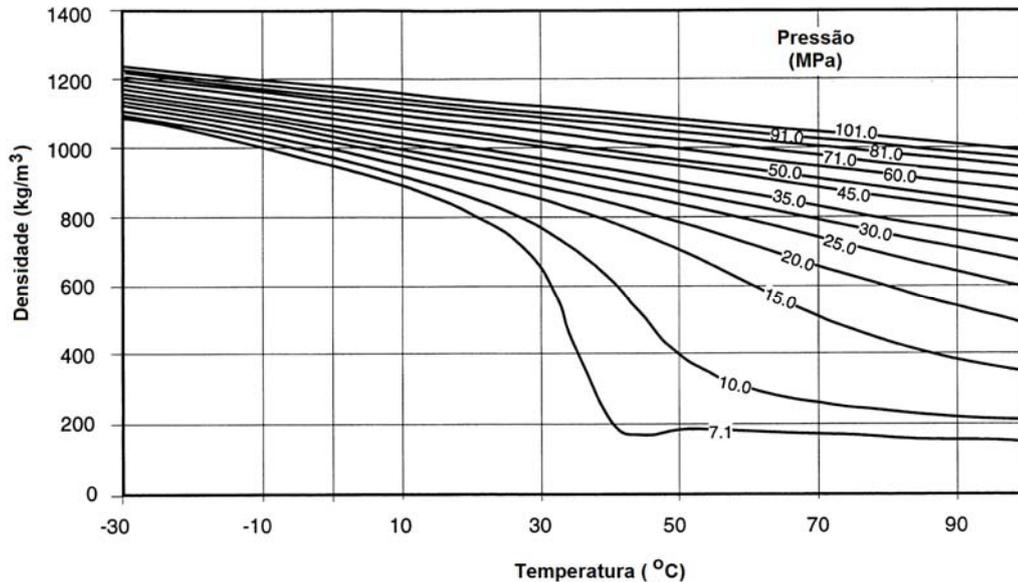


Figura 3.2. Variação na densidade do CO<sub>2</sub> líquido em função da temperatura e pressão (Bachu, 2000).

Quando armazenado em formações geológicas, o estado físico do CO<sub>2</sub> depende da profundidade de armazenamento, pois a temperatura e a pressão aumentam respectivamente de acordo com um gradiente médio de 30 °C/km e de 10 MPa/km. A temperatura e pressão em um reservatório podem chegar a 175 °C e 70 MPa. Contudo, a maior temperatura registrada em poços foi de 280 °C a uma profundidade de 7800 m e a máxima pressão foi em torno de 140 MPa (van der Meer, 2005). As rochas reservatório de hidrocarbonetos ocorrem principalmente entre a superfície e uma profundidade de cerca de 6000 a 7000 m, porém a profundidade média dos reservatórios no mundo é de aproximadamente 1500 m e cerca de 80% destes reservatórios estão em profundidades maiores que 800 m, condição que é importante, pois é tipicamente nesta condição que o CO<sub>2</sub> encontra-se em estado supercrítico. Acima desta profundidade o CO<sub>2</sub> está em estado gasoso e dessa forma sua densidade é baixa para que seja possível armazená-lo em grandes quantidades, tornando a operação economicamente inviável (Barlet-Gouédard, 2007; van der Meer, 2005).

### 3.1.2. Efeito da Presença do CO<sub>2</sub> na Água

A água dissolve vários tipos de substâncias polares e iônicas, como vários sais, açúcares e inclusive o CO<sub>2</sub>. Similarmente ao CO<sub>2</sub> e inúmeras substâncias, o estado físico da água varia de acordo com as condições de temperatura e pressão que ela está submetida, de tal forma que em condições de 100 até 300 °C e entre 10 e 100 MPa, a água se encontra em estado líquido. Na Figura 3.3 é mostrado o diagrama de fases da água.

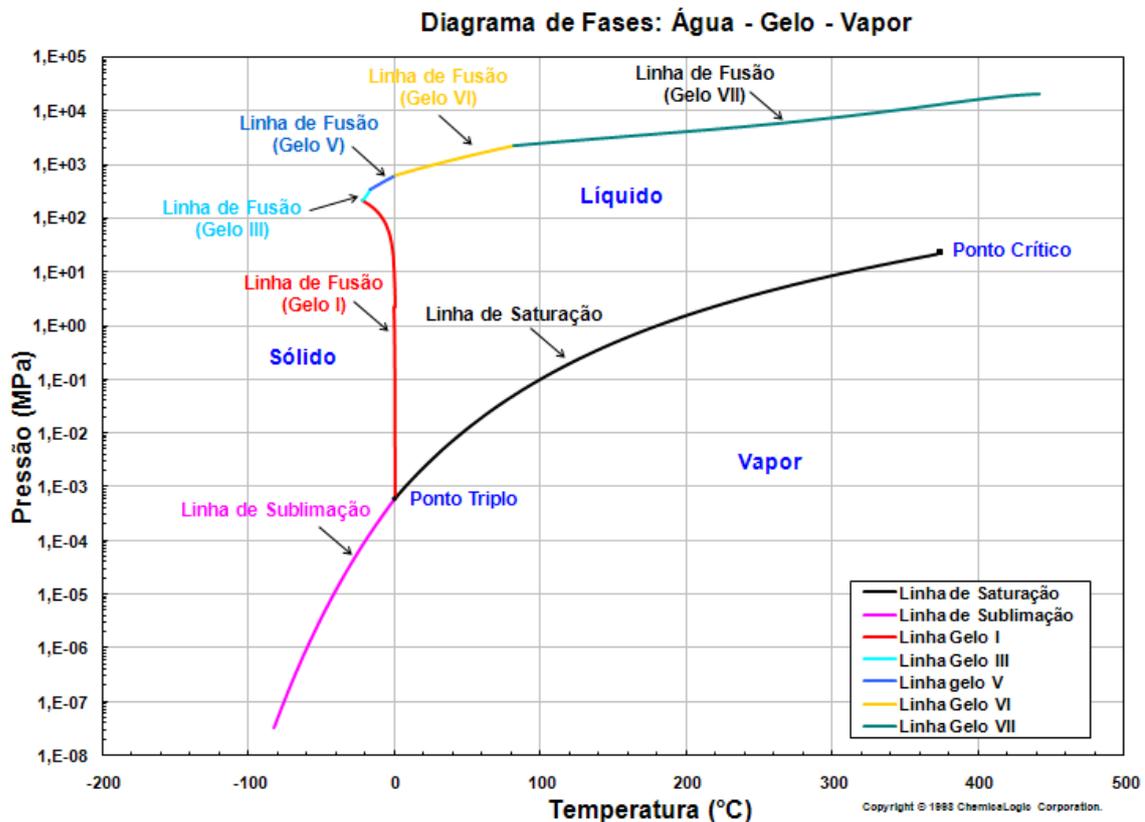
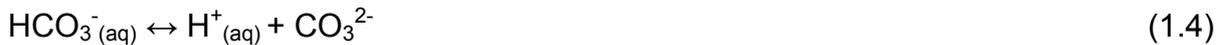
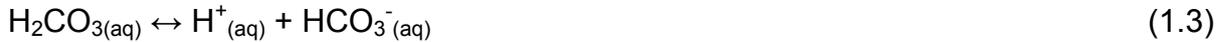


Figura 3.3. Diagrama de fases da água. Adaptado de [http://www.chemicallogic.com/download/phase\\_diagram.pdf](http://www.chemicallogic.com/download/phase_diagram.pdf).

A solubilidade do CO<sub>2</sub> na água é um parâmetro importante, pois aumenta com a pressão e diminui com a salinidade e com a temperatura do meio que se encontra (van der Meer, 2005). A dissolução do CO<sub>2</sub> na água (pode ser também água do mar, ou água salina em formações geológicas) envolve várias reações químicas entre dióxido de carbono dissolvido e gasoso, ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), íons de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e íons de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (IPCC, 2005; Kutchuco, 2007). Estas reações químicas são representadas a seguir:



A adição de  $\text{CO}_2$  na água inicialmente tende a um incremento na quantidade do  $\text{CO}_2$  dissolvido que reage com a água e forma ácido carbônico, o qual se dissocia para formar íons bicarbonato, o que pode aumentar a dissociação dos íons carbonato. Dessa forma, o efeito da dissociação do  $\text{CO}_2$  em água consiste na remoção dos íons carbonato e produção de íons bicarbonato, com a redução do pH.

### 3.2. Armazenamento Geológico de $\text{CO}_2$

O armazenamento geológico de carbono pode ser definido como a separação e captura de  $\text{CO}_2$  seguida de sua injeção no interior de formações geológicas, nas quais deve permanecer por um longo período de tempo (Kutchko, 2007). Ainda, o armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$  é considerado como a forma mais efetiva e de mais baixo custo de armazenamento de carbono (Barlet-Gouédard, 2007). Formações geológicas como reservatórios de óleo ativos ou abandonados, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas, nas quais a mineração é inviável, apresentam também grande potencial para armazenamento de  $\text{CO}_2$  (Bentham, 2005; Duguid, 2005; Shi, 2005; van der Meer, 2005). O conceito geral de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  é composto basicamente por três etapas que são a captura, o transporte e o armazenamento. Cada processo é a seguir explicado brevemente.

- **Captura do  $\text{CO}_2$ :** Em diversos processos industriais, como geração de energia elétrica em termoelétricas a carvão e gás, refinarias, indústrias de produção de cimento, entre outras, ocorre a emissão de grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. A captura do  $\text{CO}_2$  na própria fonte emissora antes deste ser lançado ao ambiente é muito importante e pode ter um grande efeito na redução das emissões. Esta etapa é viável, pois esta atividade já é utilizada pela indústria do petróleo a décadas. Para

simplificar os passos seguintes de transporte e armazenamento, já no processo de captura é necessário obter um produto com certo grau de pureza e com uma pressão absoluta de 10 MPa. Dessa forma, é realizada uma etapa de compressão para se atingir as condições adequadas de transporte e armazenamento.

- **Transporte do CO<sub>2</sub>:** A etapa de transporte do CO<sub>2</sub> é necessária porque geralmente, a fonte emissora do CO<sub>2</sub> não se encontra necessariamente no mesmo local onde ocorrerá o armazenamento. Este transporte pode ser feito via tubulações chamadas de carodutos, caminhões ou até navios para ligar as fontes de CO<sub>2</sub> e os sítios de armazenamento.
- **Armazenamento do CO<sub>2</sub>:** O armazenamento do CO<sub>2</sub> deve ser feito de tal forma que ele permaneça isolado da atmosfera por um período de tempo muito longo. Conforme já foi comentado anteriormente, as possíveis alternativas para este tipo de armazenamento são principalmente subterrâneas (campos abandonados de óleo e gás, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas).

Os conceitos que envolvem transporte e injeção de CO<sub>2</sub> não são novos, já que os mesmos foram propostos para o uso em operações de recuperação avançada de óleo e gás (Barlet-Gouédard, 2007). A tecnologia para injetar grandes quantidades de CO<sub>2</sub> no interior das formações geológicas é viável e está sendo praticada em muitos lugares do mundo, inclusive no Brasil, para atividades de recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*), a qual visa obter um aumento na produção de óleo (Ketzer, 2006). Esta técnica pode também ser realizada em camadas de carvão, uma vez que o CO<sub>2</sub> injetado pode resultar na produção de gás a partir da liberação de metano. Esta atividade é conhecida como *ECBMR (Enhanced Coal Bed Methane Recovery)* (Ketzer, 2006; Kutchko, 2007). No entanto, estas operações até então não eram realizadas com o objetivo de armazenamento por longos períodos de tempo. Por este motivo os processos relacionados à captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) têm sido pesquisados nos últimos 15 anos, tanto de forma prática como teórica, e estes estudos têm revelado que o armazenamento geológico pode ser uma forma importante de reduzir o impacto das emissões de CO<sub>2</sub> (Wildenborg, 2005).

Como exemplo da atividade de recuperação avançada de óleo (*EOR*) e armazenamento de carbono ( $\text{CO}_2$ ), pode-se citar a unidade de SACROC que está localizada no Texas, Estados Unidos. As operações com injeção de  $\text{CO}_2$  iniciaram em 1972 e desde então foram armazenadas mais de 68 milhões de toneladas de gás (porém com uma taxa de re-injeção de 38%), onde parte do  $\text{CO}_2$  desta atividade é de origem antropogênica obtido da separação de gás natural do campo de gás natural de Val Verde (Carey, 2007). A ocorrência de reservatórios naturais de  $\text{CO}_2$  em campos que possuem as mesmas características de campos de óleo e gás e estudos realizados por meio de modelos numéricos indicam que o  $\text{CO}_2$  pode ser armazenado nestas formações geológicas por escalas de tempo de milhares de anos (Ketzer, 2006; Kutchko, 2007).

### **3.2.1. Principais Opções de Armazenamento Geológico do $\text{CO}_2$**

Atualmente as pesquisas têm se voltado principalmente para realizar o armazenamento de  $\text{CO}_2$  em formações de bacias sedimentares e como já foi comentado, as principais opções de armazenamento geológico apontadas são os reservatórios de óleo e gás maduros ou depletados, aquíferos salinos e camadas de carvão profundas. As tecnologias disponíveis para realizar armazenamento de  $\text{CO}_2$  nestes locais estão em estágios bastante maduros, devido em grande parte ao desenvolvimento tecnológico relacionado às atividades de exploração e produção de hidrocarbonetos como óleo e gás, podendo ser diretamente aplicadas ao armazenamento geológico de carbono (Ketzer, 2006).

#### **3.2.1.1. Campos de Óleo e Gás**

Segundo van der Meer et al. (2005), o armazenamento de  $\text{CO}_2$  em campos de óleo e gás é considerado como a opção mais viável, pois estes têm uma capacidade considerável de armazenamento por longos períodos de tempo, devido ao fato de que estas formações sedimentares foram capazes de armazenar os hidrocarbonetos por longos períodos de tempo. Ainda, o nível de conhecimento relacionado aos campos de óleo e gás é bem desenvolvido, o qual sustenta a previsibilidade do reservatório como uma potencial estrutura de armazenamento. Somente no Reino Unido, estima-se em mais de 500 Mt (milhões de toneladas) a capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  (Gozalpour, 2005). No mundo, estimativas apontam que

nestes reservatórios é possível armazenar cerca de 1000 Gt (bilhões de toneladas) de CO<sub>2</sub> (IEA, 2008).

O armazenamento em reservatórios de óleo é uma opção particularmente interessante, pois, além permitir armazenar o dióxido de carbono, a injeção deste pode resultar em benefícios econômicos pela recuperação terciária (avançada) do óleo de um campo. Esta atividade é chamada de recuperação avançada de óleo (EOR) e é exemplificada na Figura 3.4.

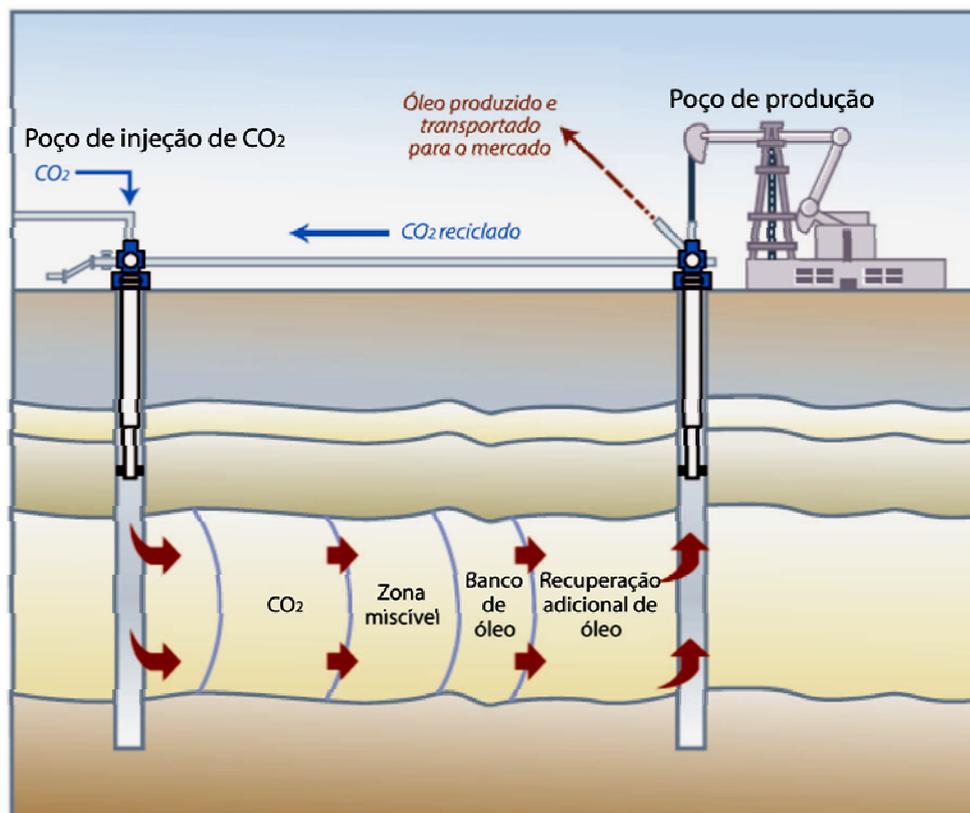


Figura 3.4. Injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação avançada de óleo (EOR) com armazenamento por retenção de CO<sub>2</sub>. Fonte: IPCC (2005).

### 3.2.1.2. Aquíferos Salinos

Aquíferos salinos são definidos como reservatórios de rochas sedimentares, porosas e permeáveis, que contém um fluido salino entre os espaços intergranulares. Devido ao alto conteúdo de sal destas formações, estes aquíferos não podem ser usados como fontes de água potável e nem como água para irrigação (Wildenborg, 2005). Estas formações têm enorme potencial em termos de capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub>, sendo estimada em mais de 10000 Gt no

mundo inteiro (IEA, 2008), embora exista uma incerteza considerável quanto ao potencial viável de armazenamento (Bentham, 2005). Esta incerteza se deve principalmente ao baixo nível de conhecimento detalhado sobre estes tipos de aquíferos. A Figura 3.5 mostra um exemplo de armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquífero salino.

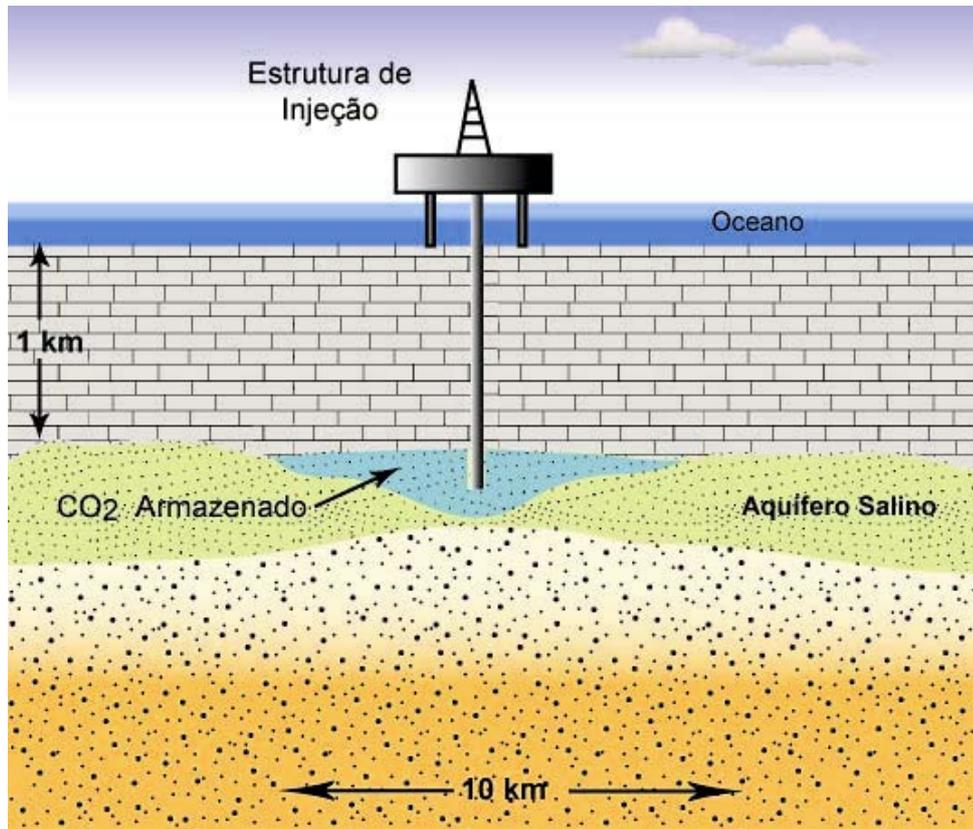


Figura 3.5. Exemplo de armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquífero salino. Adaptado de Bentham et al. (2005).

### 3.2.1.3. Camadas de Carvão Profundas

Outra importante opção de armazenamento de CO<sub>2</sub> são as camadas de carvão que não podem ser exploradas por meio de mineração, ou cuja exploração não é interessante do ponto de vista econômico, principalmente devido à profundidade que estas se encontram. Neste caso, o processo de armazenamento ocorre de uma forma diferente do que nos reservatórios de óleo, gás e aquíferos salinos, no qual ele ocupa o espaço dos poros como uma fase separada ou está dissolvido no óleo ou na água. No carvão, o principal mecanismo de armazenamento é por meio da adsorção física na superfície interna de seus microporos. Apesar da baixa porosidade, o carvão possui um sistema de fraturas denominado “cleat”, que

determina a permeabilidade da rocha, local onde ocorre o armazenamento (Shi, 2005). Um esquema da estrutura do carvão é mostrado na Figura 3.6(a).

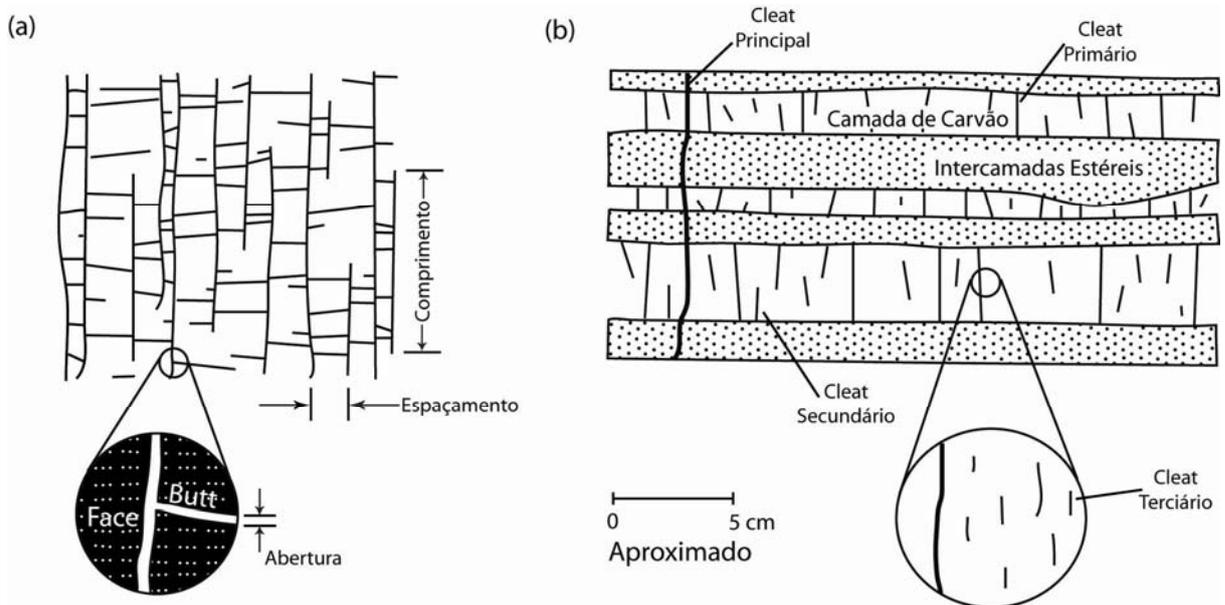


Figura 3.6. Estrutura esquemática do carvão. Adaptado de Laubach et al. (1998).

A injeção do  $\text{CO}_2$  nas camadas de carvão em subsolo (Figura 3.6(b)) inicia um processo de dessorção de metano, que é gerado a partir do processo geológico de carbonificação do carvão, sendo este substituído pelo dióxido de carbono injetado, que possui uma afinidade maior pela superfície porosa do carvão. Como resultado, o metano é liberado, podendo ser recuperado e aproveitado na geração de energia (Shi, 2005). Um aspecto interessante é que para cada molécula de gás produzida são necessárias duas moléculas de  $\text{CO}_2$ , havendo, portanto, um saldo positivo na relação volumétrica do armazenamento/consumo de carbono. Teoricamente, estima-se que seja possível armazenar cerca de 220 Gt de  $\text{CO}_2$  em camadas de carvão no mundo (IEA, 2008).

### 3.3. Processos de Perfuração e Cimentação de Poços

Para se realizar a injeção e conseqüentemente o armazenamento geológico do carbono nas principais opções descritas anteriormente, é necessária a construção de um poço que faça a ligação das formações onde o  $\text{CO}_2$  será armazenado com a superfície. A construção de um poço consiste primeiramente na perfuração, o qual é realizado principalmente com o uso de uma broca rotativa que destrói a formação rochosa. Como meio de refrigeração da broca é utilizado um fluxo

contínuo de fluido de perfuração conhecido também como lama (como por exemplo, bentonita), bombeado pelo interior da mesma, o qual remove a rocha cortada trazendo-a para a superfície. Uma vez que uma seção do poço é perfurada, a broca é removida do furo, sem a remoção da lama de perfuração, e um tubo de revestimento de aço é colocado no seu interior (Lécolier, 2007). Após a colocação do tubo de revestimento no interior da perfuração, realiza-se o bombeamento de uma pasta de cimento (cimento e água recentemente misturados) para o fundo do poço por dentro do tubo de revestimento e então, o fluxo de pasta de cimento fluida sobe por diferença de pressão no espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede do poço (Méducin, 2001) (Lécolier, 2007). Este processo está exemplificado na Figura 3.7 e é chamado de cimentação do poço.

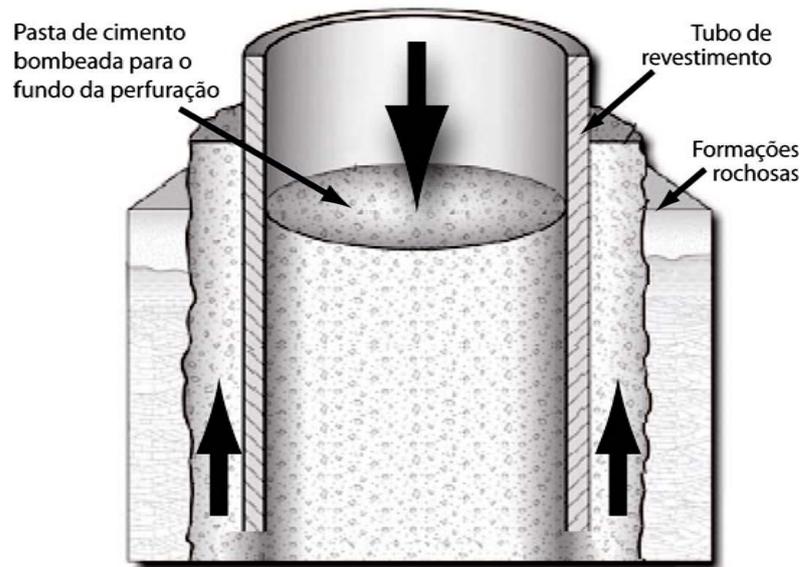


Figura 3.7. Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo. Modificada de Gasda et al. (2004).

A etapa de cimentação é responsável por realizar o isolamento do poço com a superfície entre a tubulação de revestimento e as formações rochosas que foram perfuradas. Esta é provavelmente a operação mais importante no desenvolvimento de um poço de óleo ou gás (Lécolier, 2007; Lyons, 1996; Le Saout, 2006) e o isolamento produzido pelo anel de cimento deve assegurar a integridade do poço (quanto a vazamentos e solicitações mecânicas) e das formações durante os períodos de exploração dos hidrocarbonetos e injeção do CO<sub>2</sub>, bem como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly, 2005). Dessa forma, para que um perfeito isolamento ocorra, o fluido (lama) de perfuração deve ser removido

completamente do espaço anular por meio do preenchimento com a pasta de cimento, pois um isolamento zonal incompleto pode levar a problemas de poluição ambiental ou taxas de produção mais baixas do que as esperadas. Isto significa que a pasta de cimento deve prevenir qualquer circulação de fluidos (gás, óleo, água e CO<sub>2</sub>) entre diferentes camadas de rochas (Lécolier, 2007). Além do isolamento, a pasta de cimento tem os seguintes objetivos:

- Suportar o revestimento;
- Selar zonas com perda de circulação;
- Proteger o tubo de revestimento da corrosão causada pela água e/ou gás da formação;
- Proteger a sapata do revestimento contra impacto durante a perfuração da próxima fase;
- Evitar movimentação de fluidos entre zonas diferentes;
- Selar definitivamente poços abandonados (tamponamento).

A perfuração completa de um poço é realizada em várias etapas, e uma perfuração completa de um poço pode ser observada na Figura 3.8. Cada nova etapa é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, colocação de um tubo de menor diâmetro da superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Estas etapas se repetem até se atingir a profundidade desejada do poço.

Após as etapas de construção, o poço está pronto para ser explorado. O período de exploração de um poço é de aproximadamente 25 anos e quando a taxa de produção fica muito baixa, o poço é abandonado devido ao baixo retorno econômico. Quando o poço é abandonado, por motivo econômico ou outro, o mesmo deve ser selado permanentemente, por uma escala de tempo geológica satisfatória, para prevenir qualquer vazamento de fluidos da formação para a superfície, bem como acidentes.

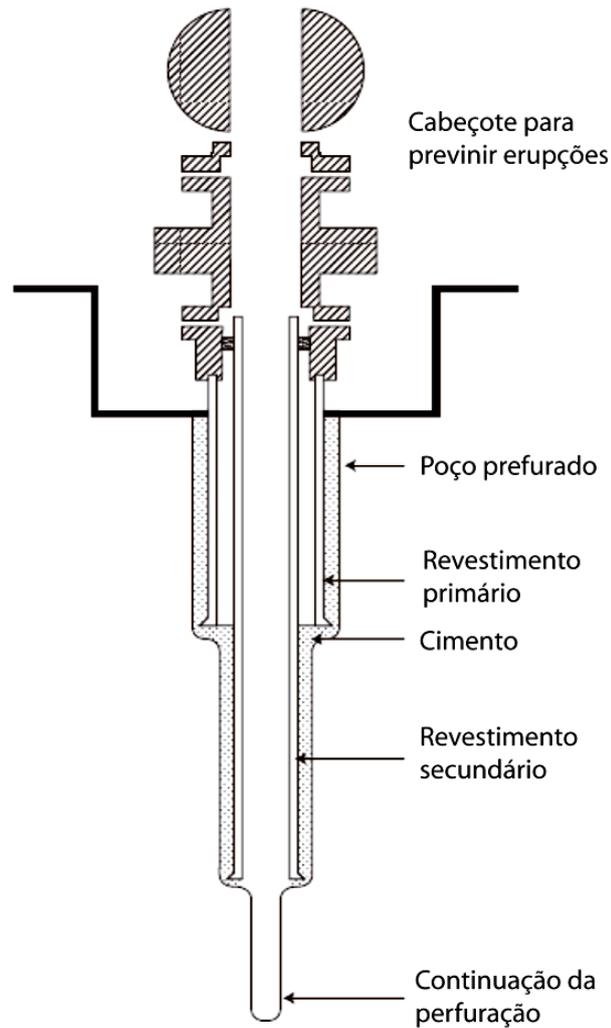


Figura 3.8. Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: Lécolier et al.(2007).

Para selar permanentemente um poço é necessário que o mesmo seja lacrado com um plugue de cimento. Tal procedimento é conhecido por tamponamento. No caso de armazenamento do  $\text{CO}_2$ , a qualidade do tamponamento é de grande importância, pois não deve deixar que o  $\text{CO}_2$  armazenado escape através do poço para a atmosfera por um longo período de tempo (Lécolier, 2007).

### 3.4. Formas de Vazamento de $\text{CO}_2$

Os sítios de armazenamento devem estar em áreas geologicamente estáveis, pois atividades tectônicas podem criar meios para o  $\text{CO}_2$  migrar para fora do reservatório através da rocha selo e atingir a superfície. Se o  $\text{CO}_2$  vazar da formação onde foi injetado e escapar para a atmosfera os benefícios que seriam obtidos com a mitigação do  $\text{CO}_2$  atmosférico serão obviamente diminuídos, podendo também

contaminar aquíferos de água potável e reservas de hidrocarbonetos. Ainda, se o CO<sub>2</sub> que vazou encontrar maneiras de chegar à superfície este pode também afetar ecossistemas na superfície da Terra (Gasda, 2004).

O vazamento de CO<sub>2</sub> pode ocorrer num movimento difuso e lento, através da rocha selo, podendo ocorrer naturalmente em zonas de maior permeabilidade ou em zonas de alta permeabilidade associadas com atividades humanas, cuja principal é a perfuração de poços (Gasda, 2004).

Um ponto técnico fundamental é a integridade da pasta de cimento ao longo do tempo, pois os materiais convencionais utilizados para o isolamento do poço são baseados em sistemas de cimento Portland. Sabe-se que a pasta deste cimento é quimicamente instável em meios ricos em CO<sub>2</sub>, pois quando é exposto a meios ácidos ele tende a se degradar rapidamente pela reação com o hidróxido de cálcio, formado a partir das fases de silicato de cálcio da pasta de cimento (Barlet-Gouédard, 2007).

Em processos que envolvem a injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação avançada de óleo (*EOR*) um número significativo de falhas tem sido reportado devido à propriedades inadequadas da pasta de cimento. A presença de falhas na região cimentada, durante o intervalo de injeção e depois dela, pode criar caminhos preferenciais para o dióxido de carbono migrar para a superfície (Duguid, 2005). O vazamento de CO<sub>2</sub> e de qualquer outro fluido pode ocorrer de muitas formas por meio do poço em uma escala de tempo muito mais rápida que um vazamento geológico, sendo que as principais formas estão exemplificadas na Figura 3.9. As possíveis formas de vazamentos na região do poço são: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros 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) (Gasda, 2004).

Devido à grande quantidade de poços perfurados em uma mesma formação, vários pontos de possíveis vazamentos são criados e dessa forma é de fundamental importância estudar o efeito do armazenamento de carbono na integridade dos materiais utilizados em poços (Duguid, 2005).

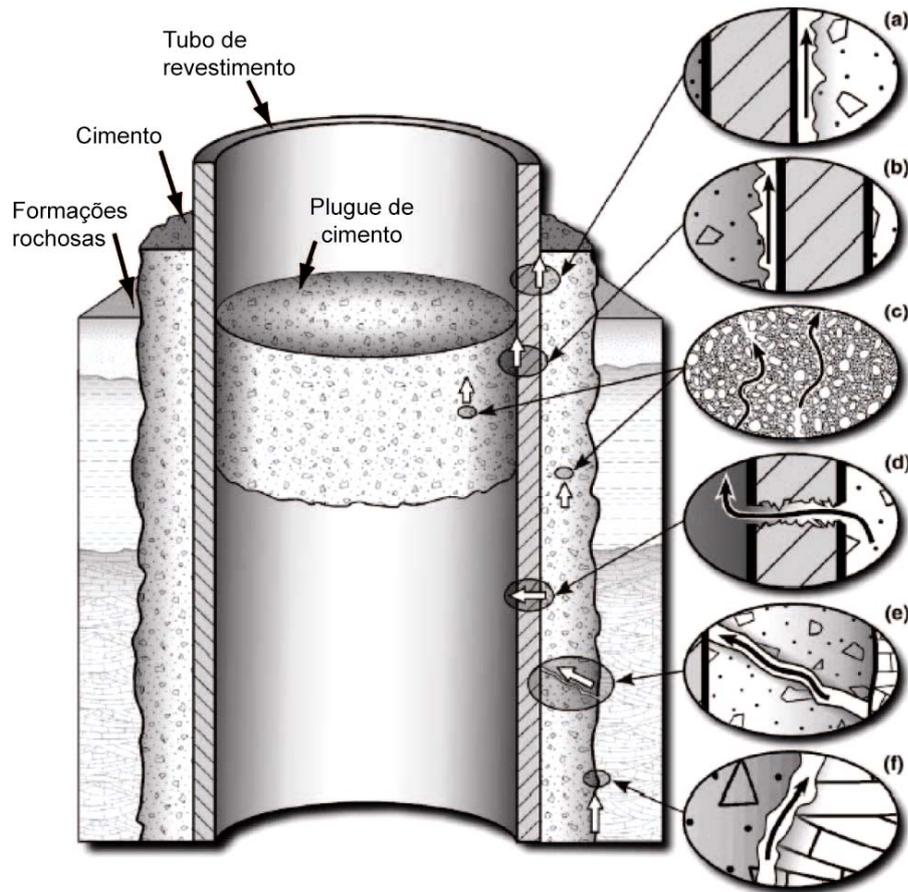


Figura 3.9. Possíveis formas de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimento como um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f). Fonte Gasda et al. (2004).

### 3.5. Cimentos Portland Empregados na Construção de Poços

#### 3.5.1. Composição Química do Cimento Portland

O cimento Portland é produzido a partir de materiais que fornecem cálcio e sílica. O cálcio é obtido basicamente de calcário, que por sua vez é formado por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e é extraído de fontes naturais. A argila, que contém óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e álcalis, é comumente utilizada como fonte de sílica, mas o xisto também pode ser aplicado para este fim.

A principal representação do cimento Portland é feita por meio da quantidade de óxidos presentes em sua composição, de forma que existem quatro compostos cristalinos majoritários, os quais são o silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), fase mais

abundante no cimento conhecida como alita e representada por  $C_3S$ ; o silicato dicálcico ( $Ca_2SiO_4$ ), conhecido como belita e representado por  $C_2S$ ; o aluminato tricálcico ( $Ca_3Al_2O_6$ ), conhecido também por celita e representado por  $C_3A$ ; e o ferro aluminato tetracálcio ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ), representado por  $C_4AF$  e conhecido por ferrita (Isaia, 2005; Kutchko, 2007; Mehta, 2008). Os cimentos que são utilizados em poços de petróleo são particularmente ricos em fases de silicatos (Lécolier, 2007).

### 3.5.2. Classificação dos Cimentos Empregados em Poços de Petróleo

Segundo o Instituto Americano do Petróleo (API), existem oito classificações de cimento para poços de petróleo em função da sua composição química e da temperatura e pressão do poço. O cimento é especificado pelas classes A, B, C, D, E, F, G e H e qualificações Normal (N), Moderada Resistência a Sulfatos (MRS) e Alta Resistência a Sulfatos (ARS). São estas as especificações:

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

- **Classes G e H:** Cimentos básicos para poços de até 2700 m em estado natural e, se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões. Disponíveis com resistência moderada e alta aos sulfatos. Estas classes de cimentos são as mais utilizadas para a cimentação de poços de petróleo e ambas apresentam a mesma faixa de composição química, a única diferença entre elas é que o cimento da classe H tem as partículas de maior tamanho.

O cimento utilizado neste trabalho é da classe G e seus requisitos químicos são apresentados e comparados com um cimento classe B na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Requisitos químicos do cimento classe G e B. Fonte: ABNT NBR 9831 (2006) e API10A (2002).

Requisitos Químicos %			Cimento Classe G	Cimento Classe B
Denominação	Fórmula Química	Símbolo	ARS	
Óxido de Magnésio, máx.	MgO	-	6,0	6,0
Trióxido de enxofre, máx.	SO <sub>3</sub>	-	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx.	-	PF	3,0	3,0
Resíduo Insolúvel, máx.	-	RI	0,75	0,75
Cal livre, máx.	CaO	CaO	2,0	-
Silicato Tricálcico	máx.	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	65
	mín.	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	48
Aluminato Tricálcico, máx.	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	3,0	3,0
Ferro aluminato tetracálcico mais o dobro do aluminato tricálcico, máx.	4.CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2(3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C <sub>4</sub> AF+2C <sub>3</sub> A	24	24
Equivalente alcalino total expresso como Na <sub>2</sub> O equivalente, máx.	-	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0,75	-

Comparando-se os requisitos químicos do cimento classe G, o qual é fabricado para ser utilizado na construção de poços sem uso de aditivos, com o cimento classe B, que é um cimento comum, verifica-se que o classe G possui uma quantidade grande de silicato tricálcico, ou seja, uma grande reserva alcalina. Esta

característica visa formar uma quantidade maior de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) na pasta de cimento após a hidratação do cimento anidro, o que tende a reduzir a velocidade da frente de carbonatação no processo de degradação.

### 3.5.3. Hidratação do Cimento

Após a mistura do cimento Portland com água, ocorre uma reação de dissolução que gera cálcio, íons de silicato e aluminato, entre outros. Após algumas horas, novos produtos chamados hidratados precipitam, dentre os quais os mais importantes são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), este último chamado de portlandita (Isaia, 2005; Kutchko, 2007; Mehta, 2008). Conforme a reação de hidratação avança, uma quantidade maior de material anidro é convertida em hidratos com uma redução da porosidade, pelo fato de que o volume de hidratos produzidos pela reação completa do silicato tricálcico com água é duas vezes maior que o volume inicial de anidro (Lécolier, 2007).

Segundo Lécolier et al. (2007), Mehta et al. (2008) e Scherer et al. (2005), durante o processo de hidratação do cimento ocorrem duas reações importantes: a primeira é uma simples formação de géis, devido à alta resistência iônica da fase aquosa que ocorre quase que imediatamente após a mistura do cimento com a água; e a segunda, e mais importante reação, resulta no endurecimento, o qual inicia em poucas horas depois da formação dos géis. O período entre o início da formação dos géis e o endurecimento é inadequadamente chamado de período de dormência, pois neste período ocorre a nucleação e o crescimento de partículas hidratadas. Nesta etapa um processo contínuo de reforço ocorre nas áreas de contato, conduzindo, em alguns pontos, para o endurecimento.

Na Figura 3.10 são exibidos os principais produtos formados pelo processo de hidratação do cimento classe H, no qual a matriz cinza escura é composta pela fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H), as fases claras são os grãos de cimento que não foram hidratados e as regiões em cinza claro consistem em hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). A sílica gel e as porosidades apresentam-se como os pequenos pontos pretos.

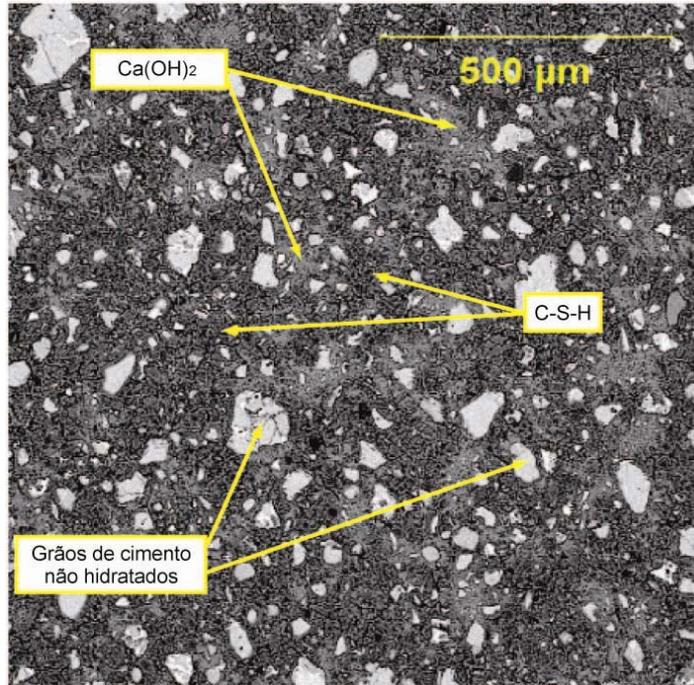


Figura 3.10. Estrutura dos principais produtos formados pela hidratação do cimento classe H.  
Fonte: Kutcho et al. (2007).

Na Figura 3.11 pode-se visualizar a matriz do cimento Portland comum hidratado com maiores detalhes.

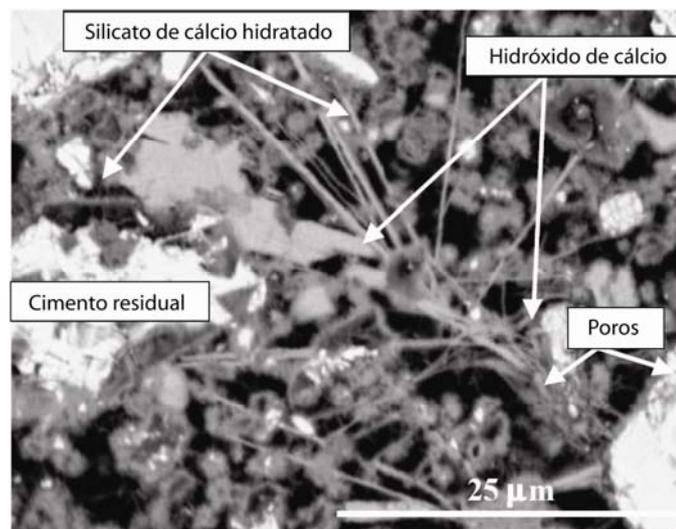


Figura 3.11. Detalhe dos principais produtos da pasta de cimento Portland comum após a hidratação. Fonte: Stutzman et al. (2001).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) tem uma função importante que é de realizar a ligação primária do material. Ele é amorfo, compreende cerca de 70% em massa do cimento hidratado e tem sua notação efetuada por meio de hífens para denotar incerteza estequiométrica (Mehta, 2008; Souza, 2007). Sua fórmula química

é  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e ele representa a fase mais significativa na determinação das propriedades da pasta de cimento. O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) é cristalino e compreende aproximadamente de 15 a 20% do cimento hidratado (Kutchko, 2007).

### 3.6. Processo de Degradação Acelerada da Pasta de Cimento por $\text{CO}_2$ Supercrítico

#### 3.6.1. Mecanismo de Degradação da Pasta de Cimento na Presença de $\text{CO}_2$ Supercrítico

Sabe-se que as pastas de cimento quando estão na presença de meios ácidos podem sofrer degradação. Estudos realizados por Barlet-Gouédard et al. (2007) e Kutchko et al. (2007) têm demonstrado que a degradação da pasta de cimento Portland promove a alteração das suas propriedades físicas de tal forma que pode ter sua integridade estrutural comprometida. Este processo ocorre de forma acelerada quando a pasta de cimento se encontra na presença de um meio aquoso ácido, sob condições elevadas de temperatura e pressão (Fernández Bertos, 2004; Hartmann, 1999). Quando a pasta de cimento fica em contato com a água com pH neutro, antes do processo de carbonatação, o pH da água passa de neutro para alcalino ( $\sim 13$ ), porém, no momento em que o  $\text{CO}_2$  é dissolvido dentro da fase aquosa, ocorre a formação de ácido carbônico que na ausência de espécies de proteção conduz a uma redução do pH. Este fenômeno é descrito pela reação 3.1.



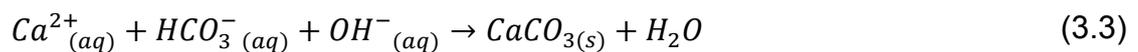
A água ácida produzida nesta reação se difunde para o interior da matriz porosa da pasta de cimento e dissolve o hidróxido de cálcio (portlandita) conforme a reação 3.2.



O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) da pasta de cimento original são progressivamente consumidos por meio da dissolução para formar carbonatos de cálcio (aragonita, vaterita e/ou calcita), sílica gel amorfa e água. A porosidade e a lixiviação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para fora da matriz da pasta de

cimento aumentam com o fenômeno da dissolução do hidróxido de cálcio, o qual ocorre na zona 1 da Figura 3.12.

Observa-se uma frente de transição bem definida na Figura 3.12, e esta frente ocorre entre as zonas de dissolução (zona 1) e a zona de precipitação (zona 2). A zona de precipitação é caracterizada pela precipitação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nos poros da matriz da pasta de cimento e é representada pela reação 3.3.



Nesta região que ocorre a precipitação (zona 2), a pasta de cimento é menos porosa que em qualquer outra região, incluindo a pasta original não atacada pelo meio ácido, e isto ocorre porque os poros são preenchidos com carbonato de cálcio dos componentes lixiviados da região de dissolução (zona 1), o que produz um material mais denso e com dureza mais elevada. A frente de carbonatação e a frente de dissolução são frentes de reações químicas, de forma que a frente de dissolução é a zona na qual as fases do cimento Portland (hidróxido de cálcio e fases de silicato de cálcio) são dissolvidas e reagem com o  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos de cálcio anteriormente a frente de carbonatação (Barlet-Gouédard, 2007).

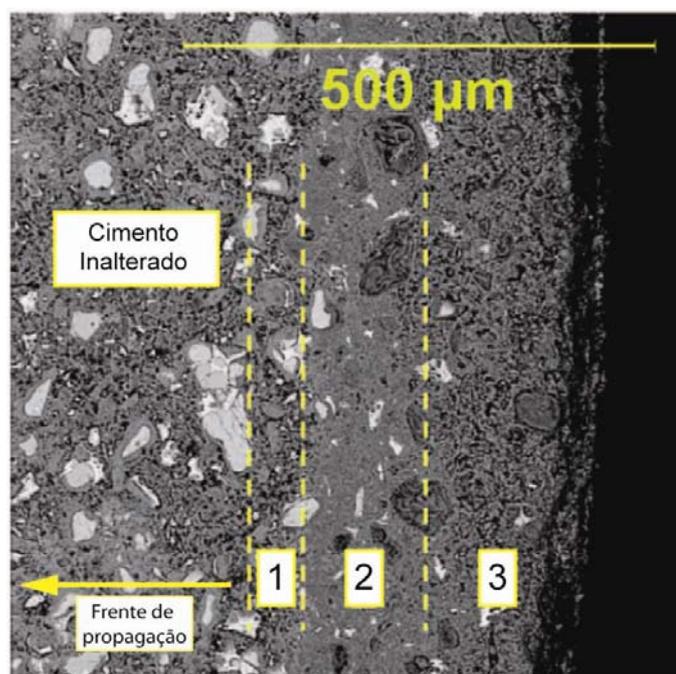
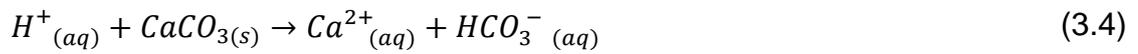


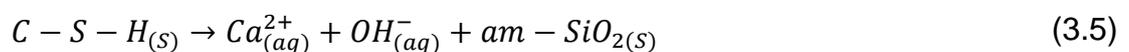
Figura 3.12. Alteração microestrutural da pasta de cimento classe H após reação em meio com  $\text{CO}_2$  supercrítico e sua dinâmica de reações. Fonte: Kutchko et al. (2007).

Segundo Barlet-Gouédard et al. (2007), até esta etapa a degradação apresenta resultados positivos, pois ainda se encontra na etapa de carbonatação e não precisaria ser uma preocupação se a reação parasse neste estágio (carbonatação inicial na zona 2), visto que o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é menos solúvel que o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e pode fornecer uma frente temporária e menos permeável para o ataque ácido, além de diminuir a permeabilidade e aumentar a resistência à compressão da pasta de cimento.

Contanto que o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) esteja presente, o sistema fica com o pH acima de 12, e o  $\text{CO}_2$  dissolvido está na forma de íons carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Porém, uma vez que o hidróxido de cálcio tenha sido esgotado, o carbonato de cálcio começa a se dissolver e o pH começa a reduzir (depleção do  $\text{Ca(OH)}_2$ ), a concentração de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) reduz e então a reação começa a ser dominada por bicarbonato de cálcio solúvel em água ( $\text{HCO}_3^-$ ), o qual pode facilmente se difundir para fora da matriz do cimento, conforme mostra a reação 3.4.



Este processo, chamado de bicarbonatação, é observado entre as zonas 2 e 3 da Figura 3.12. A zona 3 sofreu carbonatação (reação 3.3) seguida pela bicarbonatação (reação 3.4) e representa o final do resultado da degradação. Com a dissolução do  $\text{CaCO}_3$ , o pH do cimento varia e a fase composta por silicato de cálcio hidratado (C-S-H) restante é convertida para sílica gel amorfa, conforme a reação 3.5:



Os grãos de cimento anidro são também descalcificados neste estágio e a sílica gel amorfa formada é rica em silício. Como resultado (zona 3 da Figura 3.12), o material restante fica altamente poroso, frágil e de baixa dureza. Dessa forma, uma degradação excessiva pode resultar em perda da integridade estrutural da pasta de cimento (Carey, 2007).

Barlet-Gouedard et al. (2007) observaram em seus experimentos que o processo de degradação da pasta de cimento ocorre de forma acelerada, conforme

pode ser observado na Figura 3.13. Outros pesquisadores como Duguid et al. (2005), Kutcho et al. (2007) observaram um comportamento semelhante, mesmo com condições de cura diferentes da pasta de cimento, bem como em condições diferentes de degradação.

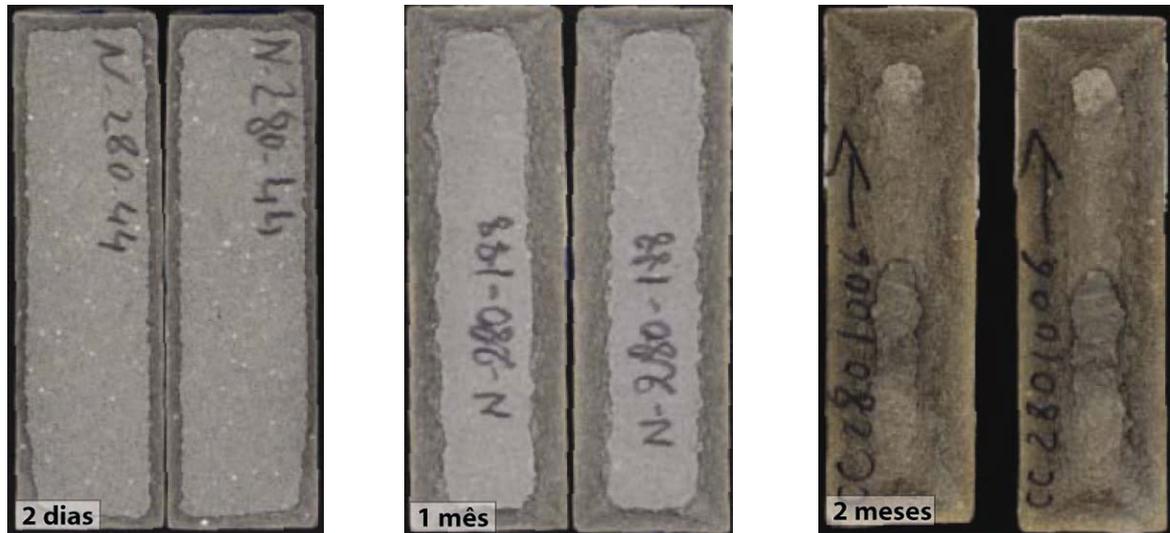


Figura 3.13. Corpos-de-prova de cimento degradadas por CO<sub>2</sub> supercrítico. Adaptado de Barlet-Gouédard et al. (2006).

O problema da degradação da pasta de cimento pode ocorrer em qualquer uma das situações de armazenamento geológico, porém ele tem sido observado principalmente durante experimentos de injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação avançada de óleo (*EOR*). Quando o cimento Portland é utilizado em poços, depois de um longo período de exposição ao ácido carbônico, sofre lixiviação e degradação, e isto causa perda da resistência à compressão e compromete sua integridade estrutural (Cailly, 2005). Um exemplo disso é o estudo que foi realizado por Carey et al. (2007) em testemunhos retirados de um poço da Unidade de Sacroc no Texas – EUA.

O poço estudado foi perfurado em 1950 para a exploração de petróleo e desde 1972 está sendo exposto ao CO<sub>2</sub> para a realização de recuperação avançada de óleo. O cimento utilizado para cimentação do poço foi um cimento equivalente ao API classe A e a profundidade deste poço é de 2131 m. Os testemunhos foram retirados a uma profundidade de aproximadamente 2000 metros, na região da rocha selo e mostram que a pasta de cimento após 30 anos sofreu degradação nos locais que são considerados críticos, como nas regiões da interface cimento/tubo de revestimento e cimento/rocha. Na interface cimento/tubo a degradação na pasta de

cimento não foi tão acentuada, ocorrendo principalmente a carbonatação de uma camada de 1 a 3 mm. Porém, na interface cimento/rocha, a grande quantidade de material amorfo observado nas análises indica que o processo de degradação ocorreu de forma significativa, com a formação de uma camada de cor alaranjada de espessura variando entre 1 e 10 mm.

A Figura 3.14 mostra um dos testemunhos extraídos do poço, na qual podem ser observados o tubo de revestimento, o cimento e a rocha selo, bem como as camadas degradadas adjacentes ao tubo de revestimento e à rocha selo.

A espessura total da camada cimentada (espaço anular) é de aproximadamente 50 mm e dessa forma observa-se que na interface cimento/rocha o nível de degradação pode chegar a 20%, segundo os valores da espessura de degradação apresentados pelos autores. Pode-se destacar também que estes valores são referentes a um testemunho que se encontra a uma profundidade de cerca de 100 metros acima do ponto de injeção, o que indica que o CO<sub>2</sub> migrou através das interfaces uma distância considerável durante estes 30 anos.

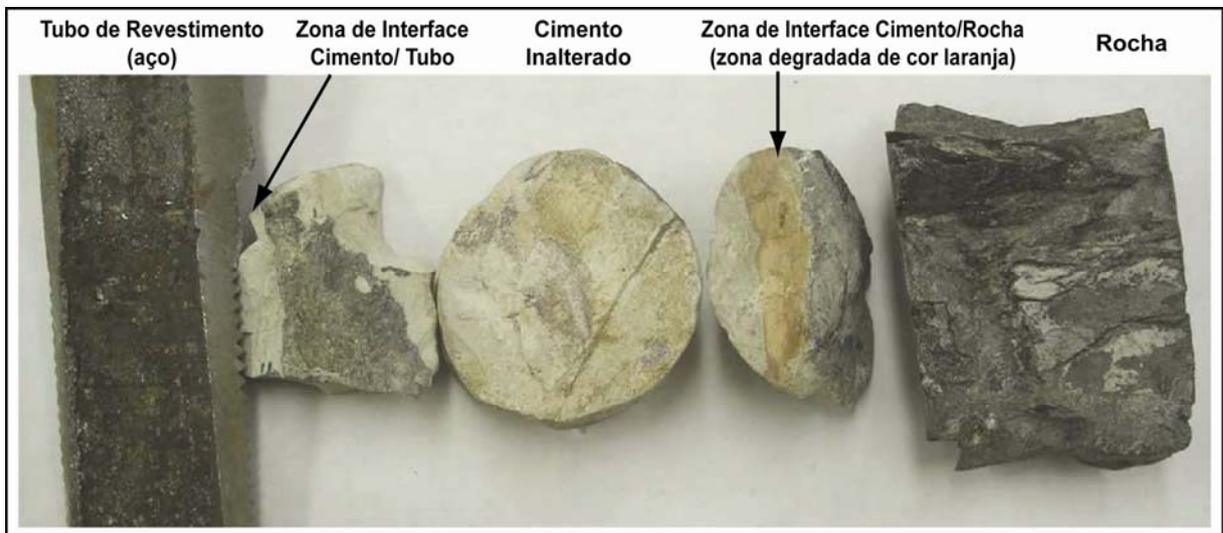


Figura 3.14. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA.

Adaptado de Carey et al. (2007).

Pela falta de dados referentes a outras regiões do poço, não se pode ter conhecimento se a degradação da pasta de cimento não tenha avançado a ponto de comprometer o isolamento zonal do poço e permitir o vazamento do CO<sub>2</sub> do interior deste para a atmosfera. Mesmo que o núcleo da pasta de cimento tenha mantido

sua integridade, o cimento nas interfaces não resistiu ao meio e permitiu a migração do CO<sub>2</sub> até este ponto. Tal comportamento é semelhante ao que ocorre em ensaios realizados em laboratório, o que indica a necessidade de maiores estudos voltados à área de degradação de cimento na presença de CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, juntamente com o desenvolvimento e aplicação de novos cimentos para este fim.

A formação de uma zona ou camada rica em carbonato de cálcio pode retardar o fenômeno da lixiviação e degradação, mas não pode pará-lo, da mesma forma que a taxa de degradação é fortemente ligada à concentração de ácido, o tipo e a quantidade das fases hidratadas nas reações (Lécolier, 2007). Segundo Carey et al. (2007), os efeitos potenciais do CO<sub>2</sub> na pasta de cimento são variados e dependem fortemente da extensão da carbonatação, sendo que graus moderados de carbonatação podem ser benéficos para a porosidade e permeabilidade, visto que ele funciona como uma barreira protetora contra o avanço da frente de degradação. Porém, conforme foi comentado anteriormente, a longo prazo a degradação causada pelo meio ácido consome principalmente o carbonato de cálcio e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) da pasta de cimento, resultando em um material mais frágil, anulando assim os benefícios da carbonatação inicial.

Em outros experimentos realizados em laboratório com pasta de cimento, foi observado um comportamento semelhante ao que ocorreu na Unidade de Sacroc. Observou-se que a carbonatação ocorre principalmente na superfície da pasta de cimento, ou seja, na superfície de exposição ao meio ácido por meio de um fenômeno dependente do tempo e que pode induzir a um decréscimo na resistência à compressão (Barlet-Gouédard, 2007; Duguid, 2005; Kutchko, 2007). Mesmo sendo realizados em condições controladas, os resultados experimentais são difíceis de interpretar, já que muitos minerais podem se dissolver ou precipitar simultaneamente, de qualquer forma, um esgotamento significativo (depleção) do cálcio na parte mais externa de corpos-de-prova submetidos ao processo de carbonatação acelerada é geralmente observado (Fernández Bertos, 2004; Hartmann, 1999; Lécolier, 2007).

Atualmente, já existe um tipo de cimento que apresenta uma resistência melhor à degradação pelo CO<sub>2</sub> do que os cimentos comumente utilizados para cimentação de poços de petróleo, o qual foi desenvolvido e patentado pela

empresa Schlumberger Ltda. Este produto é a primeira geração de cimentos resistentes ao  $\text{CO}_2$ , apresenta uma menor quantidade de hidróxido de cálcio e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas em termos de resistência à compressão (Barlet-Gouédard, 2007; Barlet-Gouédard, 2008). Na Figura 3.15 é mostrada a diferença de comportamento entre o cimento Portland comum e o cimento resistente ao  $\text{CO}_2$  após 6 meses de reação com  $\text{CO}_2$ .

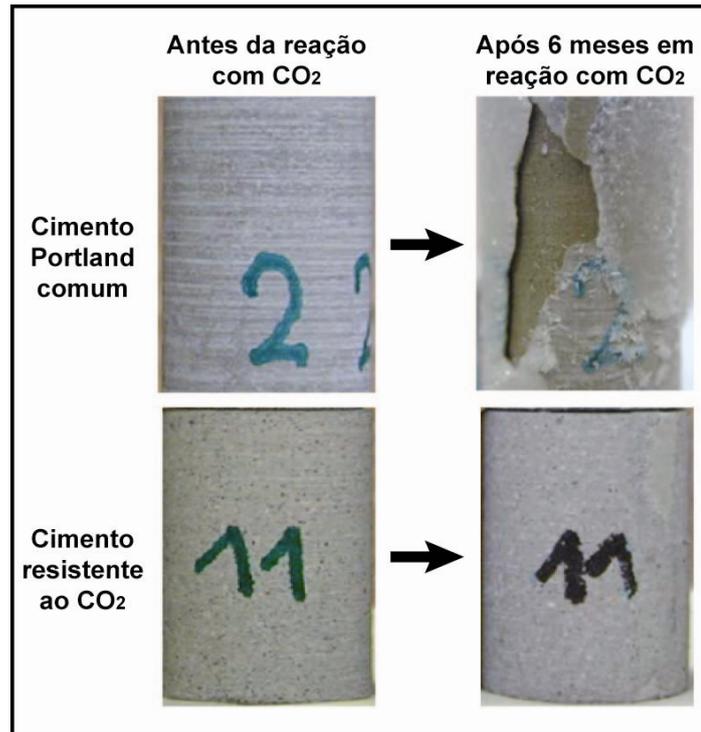


Figura 3.15. Comparação entre cimento Portland comum e cimento resistente ao  $\text{CO}_2$  produzido pela empresa Schlumberger após 6 meses de reação. Adaptado de Barlet-Goédard et al. (2006).

### 3.6.2. Equipamentos Utilizados para Realizar os Ensaios de Degradação

Os ensaios experimentais de degradação do cimento na presença de  $\text{CO}_2$  têm sido realizados em equipamentos chamados de reatores, que simulam temperatura, pressão e meio encontradas em diversos tipos de poços. Os reatores são compostos por um vaso de pressão (autoclave) e um sistema de aquecimento. Os vasos de pressão dos reatores podem ser produzidos com diversos materiais metálicos, dependendo de cada tipo de aplicação e das condições do poço que será reproduzida. Os materiais mais comuns são o aço inoxidável (AISI 304 e 316) e as ligas de titânio (Barlet-Gouédard, 2007; Kutchko, 2007) e em alguns casos pode-se citar o uso de revestimento com ouro em reatores de pequenas dimensões

(Jacquemet, 2005). O uso de super ligas, como *hastelloy*, também podem ser aplicados neste tipo de equipamento quando é necessária uma resistência mecânica e à corrosão superiores às do titânio e suas ligas. Na Figura 3.16 pode-se ver um dos modelos de reatores com vaso de pressão em aço inoxidável utilizados por Barlet-Gouédard et al.(2006) em suas pesquisas de degradação de cimento por CO<sub>2</sub>.

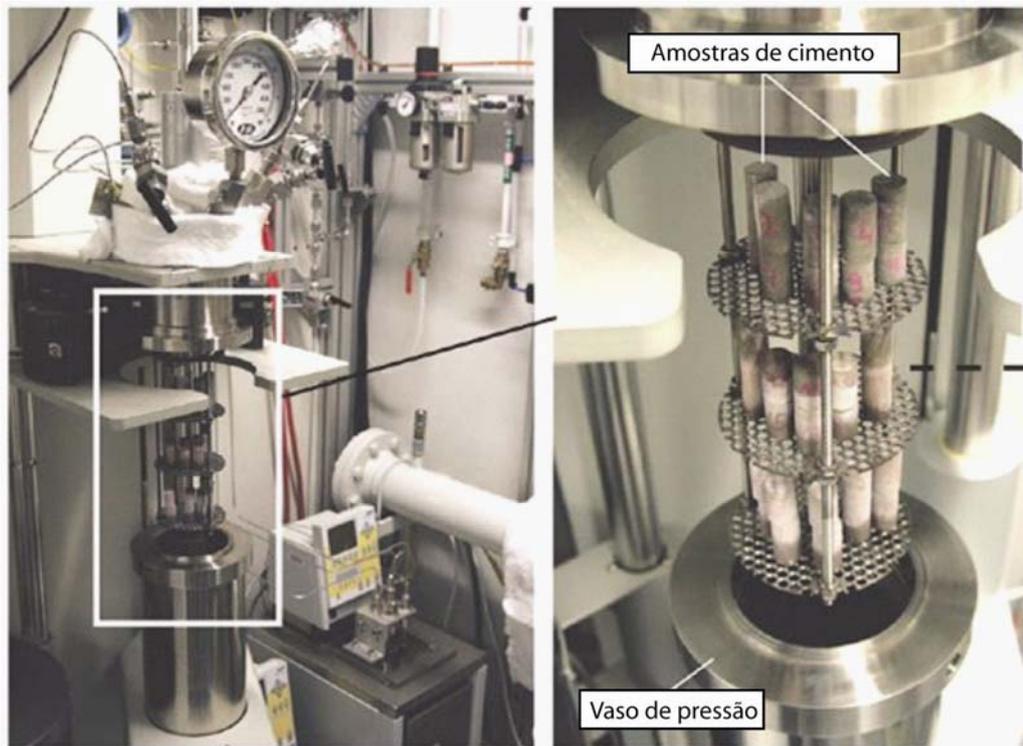


Figura 3.16. Reator utilizado em experimentos de degradação de cimento. Fonte: Barlet-Gouédard et al. (2006).

### 3.7. Influência das Condições de Cura na Dinâmica da Degradação da Pasta de Cimento

Segundo Kutchko et al. (2007), as características físicas e químicas do cimento mudam consideravelmente quando o mesmo é curado a elevadas temperaturas e pressões quando comparadas com a cura a condições ambientes. A temperatura de cura influencia na dinâmica do cimento, pois ela altera o tamanho e a distribuição do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), o qual é o componente chave em cimentos endurecidos pela sua influência na modificação do pH. Grandes regiões que contêm hidróxido de cálcio são observadas em cimentos curados a mais baixa temperatura (22 °C), ao contrário dos que são curados com temperaturas mais altas

(50 °C), o que sugere que estes corpos-de-prova devem ter uma menor quantidade deste componente. A hidratação do cimento afeta a morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio e quanto maior a temperatura de cura, menor é a forma desses cristais, porém melhor distribuídos eles se encontram na matriz.

Na Figura 3.17 pode-se observar que a amostra A, curada a mais baixa temperatura que a B, apresenta uma maior profundidade de penetração da carbonatação que a amostra B. Tal fato é atribuído ao alto grau de hidratação que diminui a permeabilidade, aumentando a resistência do cimento ao ataque ácido. Também, os cristais de hidróxido de cálcio que são menores e mais homogeneamente distribuídos na matriz podem ser responsáveis pela promoção de uma barreira mais eficaz para o avanço da frente de carbonatação que degrada o cimento (Kutchko, 2007).

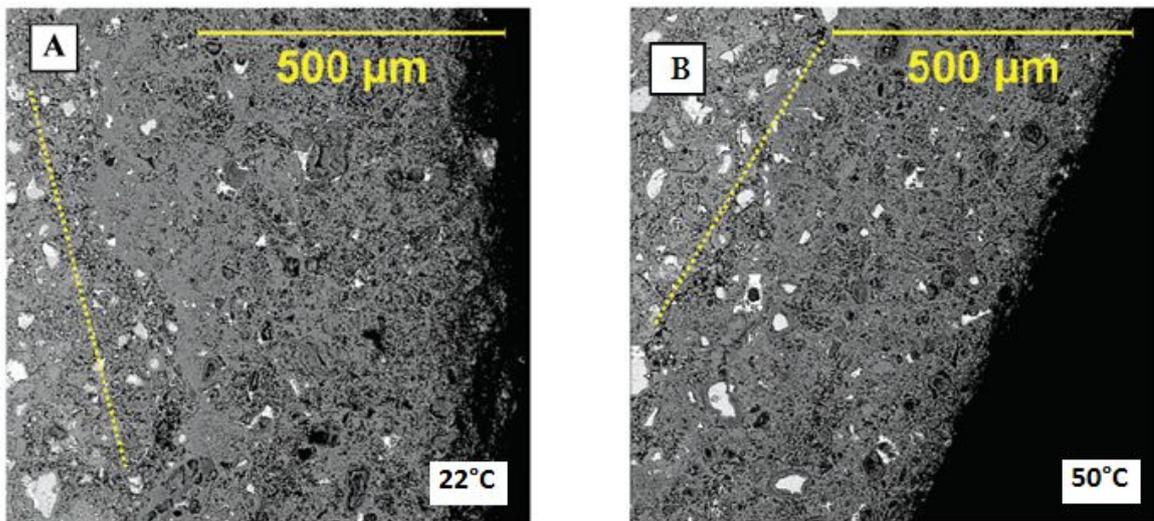


Figura 3.17. Efeito da temperatura de cura no avanço da frente de carbonatação. Fonte: Kutchko et al. (2007).

### 3.8. Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento

Sob o ponto de vista da aplicação, levando-se em consideração o isolamento zonal efetivo que o cimento deve produzir, as propriedades mecânicas e propriedades de transporte (porosidade, por exemplo) são as mais importantes propriedades que devem ser investigadas quando o cimento estará exposto à condições de degradação (Lécolier, 2007). Dois parâmetros importantes para avaliar a resistência do cimento à degradação são a resistência à compressão e dureza

(microdureza Vickers). O cimento classe G, após processo de cura sem exposição ao  $\text{CO}_2$ , apresenta variação nos valores de resistência à compressão devido às condições de cura e preparação da pasta, como pode ser observado na Figura 3.18(a). As alterações na dureza e na resistência à compressão são resultado da exposição do cimento ao meio de degradação rico em  $\text{CO}_2$  supercrítico e quanto maior o tempo de exposição do cimento à estas condições, mais este se degrada.

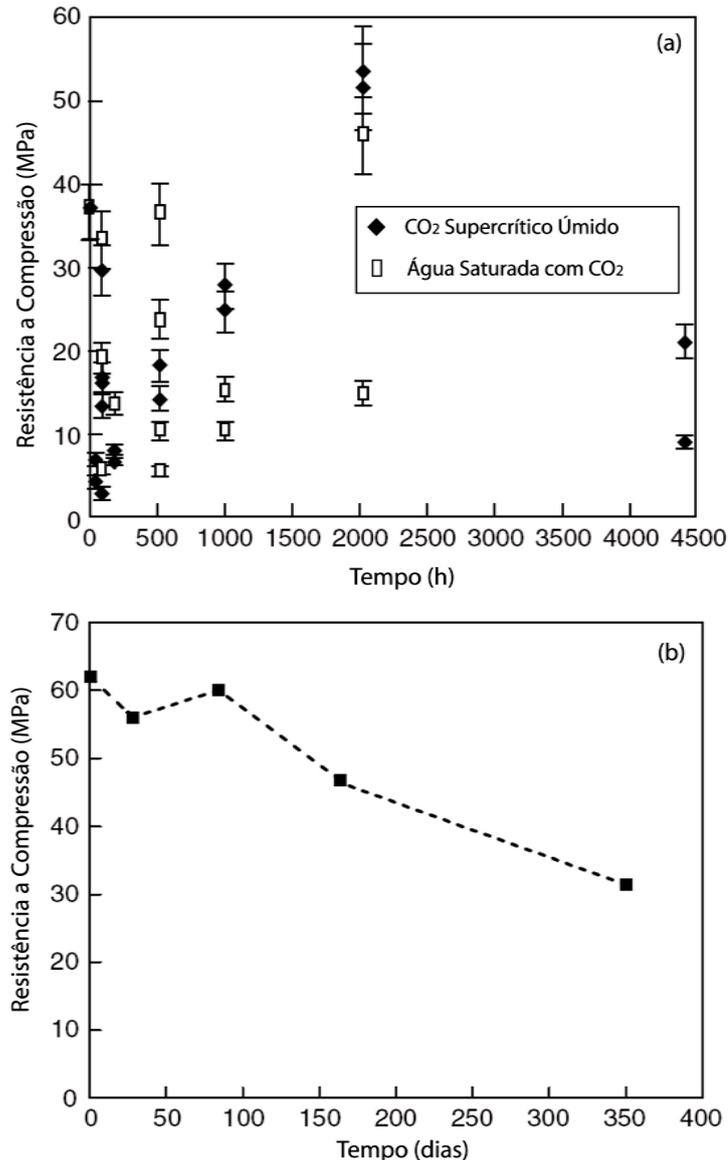


Figura 3.18. Resultados de resistência à compressão da pasta de cimento classe G ao longo do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico. Fontes: Barlet-Gouédard et al. (2007) (a) e Lécolier et al. (2007) (b).

Os resultados dos ensaios de avaliação da resistência à compressão relatadas no trabalho de Barlet-Gouédard et al. (2007) mostram valores muito

dispersos, independente dos fluidos em que o cimento estava em contato ( $\text{CO}_2$  supercrítico úmido ou água saturada com  $\text{CO}_2$ , sem renovação de fluido). Esta variação pode ser originada pela heterogeneidade dos corpos-de-prova devido ao processo de carbonatação, bem como do processo de obtenção dos corpos-de-prova. A perda de resistência à compressão ocorre de forma mais acentuada quando é realizada a renovação de fluido, comprovando que a concentração do meio ácido é um fator importante na degradação do cimento (Barlet-Gouédard, 2007).

A Figura 3.18(b) ilustra a evolução da resistência à compressão ao longo do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  dos corpos-de-prova de pasta de cimento com renovação do fluido de reação. Durante os 120 primeiros dias, a resistência à compressão exibe a mesma variação que a observada no caso anterior. Após este período, a resistência à compressão diminui consideravelmente. Após um ano a variação da resistência à compressão cai para cerca de 50% (Lécolier, 2007).

Quanto aos ensaios de microdureza Vickers, Kutchko et al. (2007) observaram que ocorre um incremento na dureza de 64 HV para 127,5 HV do cimento não alterado para a região de precipitação de carbonato de cálcio e uma redução de dureza para 25 HV na região que sofre bicarbonatação.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os dispositivos e equipamentos desenvolvidos para a realização deste trabalho, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização das pastas de cimento após os ensaios de degradação. Este trabalho foi realizado no Centro de Excelência em Pesquisa Sobre Armazenamento de Carbono – CEPAC/PUCRS como parte de um projeto de pesquisa financiado pela PETROBRAS.

### 4.1. Projeto dos Reatores

Os reatores desenvolvidos para os ensaios experimentais de degradação do cimento são compostos basicamente por duas partes: um sistema de aquecimento controlado e um vaso de pressão (autoclave) onde ocorrem as reações que reproduzem as condições de atmosfera, pressão e temperatura do meio que se deseja simular.

Neste trabalho foram desenvolvidos três reatores quanto ao material do vaso de pressão e quanto ao tratamento superficial aplicado no seu interior. Cada vaso de pressão possui volume de 1000 mL e o sistema de vedação da tampa é feito com anéis (o'rings) de *Viton*®. Os vasos de pressão foram dimensionados para acomodar dez corpos-de-prova de dimensões de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura, em dois níveis. A Figura 4.1(a) mostra imagens do projeto do vaso de pressão do reator realizado com o uso do Software *Pro-engineer*® e a Figura 4.1(b) a fotografia do mesmo após a etapa de usinagem.

O primeiro reator construído foi equipado com um vaso de pressão de aço inoxidável AISI 304, que teve toda a sua superfície interna revestida com um filme de nitreto de titânio pelo processo de deposição física de vapor (PVD). Este tratamento superficial apresenta boa aderência, estabilidade química e térmica nos aços inoxidáveis e foi realizado para evitar a contaminação da solução aquosa e

conseqüentemente dos corpos-de-prova pela lixiviação de elementos químicos do aço (<http://www.brasimet.com.br/durotin/benef.asp>).



Figura 4.1. Desenho do projeto do vaso de pressão do reator (a) e fotografia do reator em aço inoxidável AISI 304 depois do processo de usinagem (b).

No segundo vaso de pressão, fabricado em aço inoxidável AISI 316, foi aplicado um filme de *PTFE* (*Teflon*®) industrial como alternativa de revestimento para evitar a corrosão no seu interior. Neste caso, o *PTFE* foi escolhido por ser um material de baixo custo que não reage com o  $\text{CO}_2$ , o qual pode ser aplicado em faixas de temperaturas de  $-230$  até  $420$  °C e normalmente tem alta resistência à diferentes meios químicos, com exceção dos metais alcalinos em estado de fusão e

agentes fluorados altamente reativos. Além disso, poucas substâncias aderem-se permanentemente a este revestimento e as superfícies se tornam oleofóbicas e hidrofóbicas, promovendo propriedades auto-limpantes e sem geração de resíduos (<http://www.multiflon.ind.br>).

O terceiro vaso de pressão foi fabricado com a liga de titânio Ti-6Al-4V, conhecida comercialmente por *tival*, que contém como principais elementos de liga o alumínio e o vanádio, entre outros elementos em menores quantidades. Esta liga é a mais comum dentre as ligas de titânio, possui baixa densidade e seu uso é recomendado para temperaturas de trabalho de até 350 °C, sendo também indicada para qualquer aplicação que necessite uma combinação de alta resistência mecânica a baixas temperaturas e excelente resistência à corrosão. A liga é altamente resistente à corrosão em soluções aquosas, bem como em ácidos oxidantes, cloretos (na presença de água) e álcalis. Esta liga é suscetível à corrosão na presença de ácidos redutores e gases que contém cloro, apresenta também moderada resistência a hidróxido de sódio e ácido sulfúrico e excelente resistência à água do mar, ácido acético, *salt spray* e umidade.

O aquecimento e a manutenção da temperatura do vaso de pressão de cada reator foram efetuados por um forno elétrico com controle digital de temperatura com precisão de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A pressão foi monitorada através de um manômetro posicionado na tampa de cada vaso de pressão e a medida da temperatura foi realizada com um termopar tipo K inserido dentro do poço termométrico localizado no interior do vaso de pressão. A Figura 4.2 mostra um desenho esquemático da montagem dos reatores.

Para avaliar a resistência do vaso de pressão antes de submetê-lo às condições reais de trabalho, foram realizadas simulações de esforços mecânicos e de concentrações de tensões com o auxílio do software *Pro-Engineer®*. A Figura 4.3 mostra a influência da variação do raio de concordância na distribuição das tensões no interior do vaso de pressão. Além disso, em todos os reatores foram instaladas válvulas de segurança com abertura mecânica automática para alívio de pressão superior a 25 MPa.

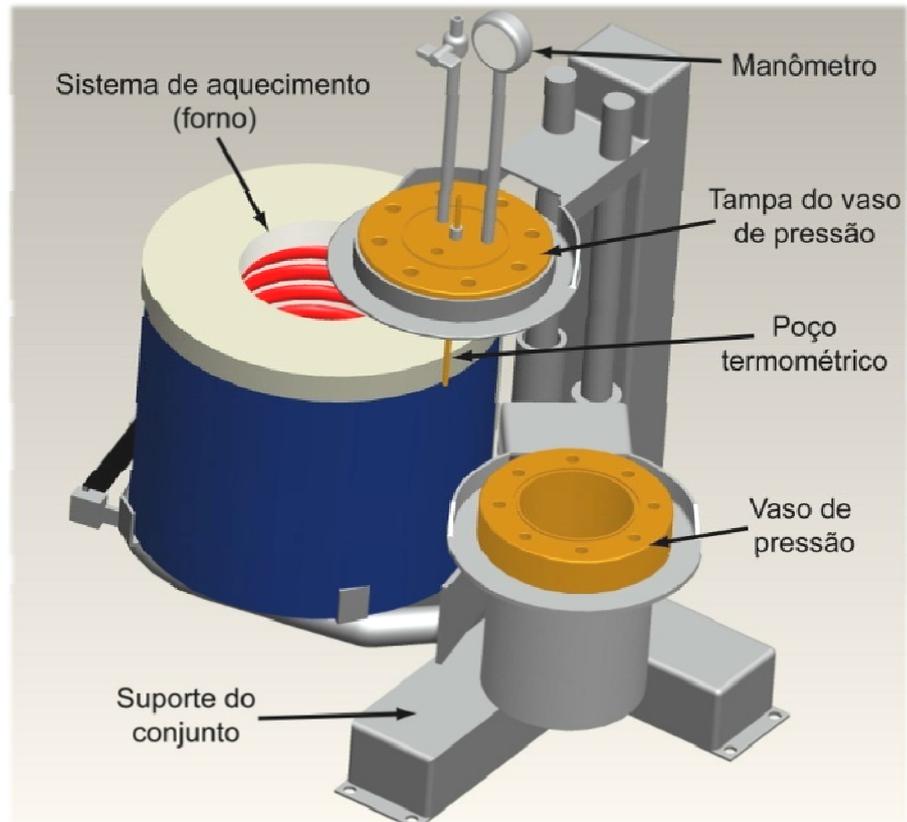


Figura 4.2. Desenho esquemático dos reatores.

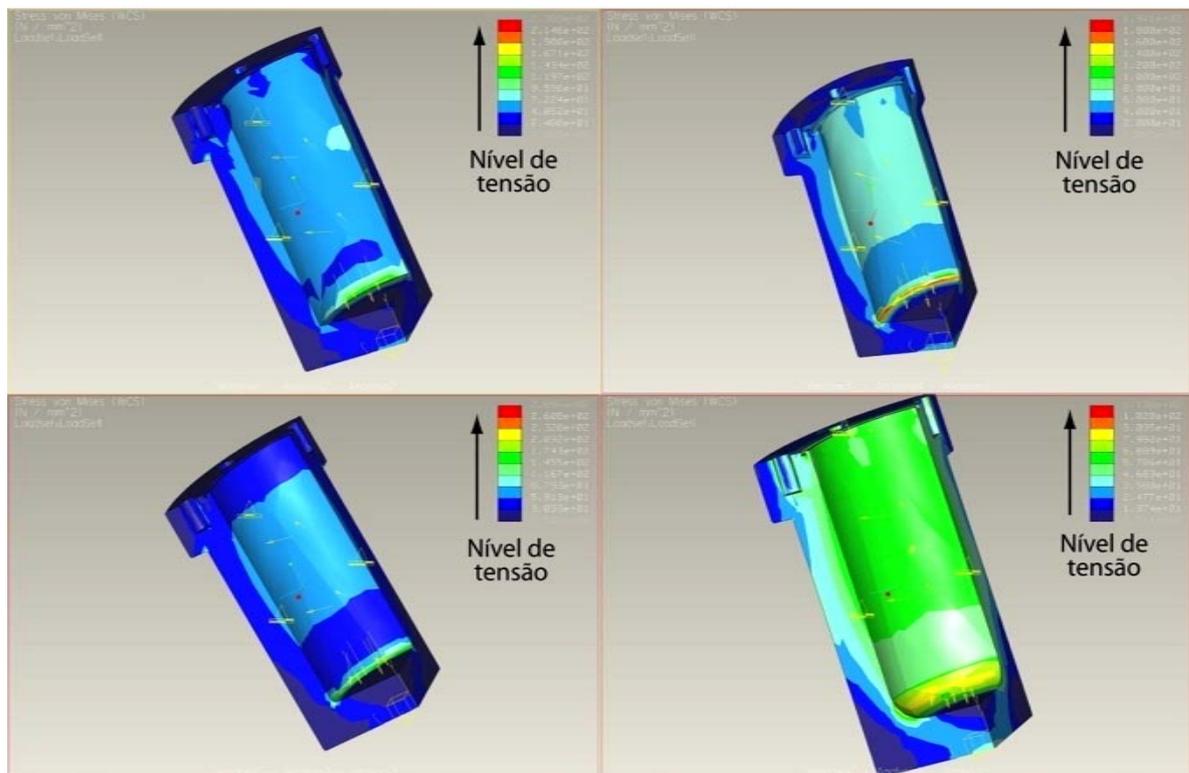


Figura 4.3. Simulação realizada com o software Pro-Engineer da influência da variação de raio interno do vaso de pressão na distribuição das tensões.

Na Figura 4.4 podem ser visualizados os três reatores construídos para avaliar a integridade dos materiais empregados na construção de poços com o objetivo de armazenamento geológico de carbono.



Figura 4.4. Reatores construídos para avaliar a integridade dos materiais empregados na construção de poços.

É importante avaliar a degradação dos corpos-de-prova de cimento em todas as direções. Dessa forma, o contato entre os corpos-de-prova, bem como dos corpos-de-prova com a superfície interna do vaso de pressão foi evitado com o uso de prateleiras que foram fabricadas em aço inoxidável AISI 316 (Figura 4.5(a)).

Estas prateleiras também têm a função de dividir o volume interno do reator em dois níveis, o que permite que os corpos-de-prova fiquem uniformemente distribuídos em dois meios diferentes de degradação, o superior em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e o inferior em água saturada com  $\text{CO}_2$ . Dessa forma é possível observar a diferença de reatividade dos meios de degradação em relação a quantidade de água presente.

Os componentes internos de todos os vasos de pressão como a prateleira, o poço termométrico e as conexões instaladas para instrumentação na tampa dos vasos de pressão (Figura 4.5(b)) são de aço inoxidável AISI 316 com tratamento superficial de nitreto de titânio para aumentar a resistência à corrosão.

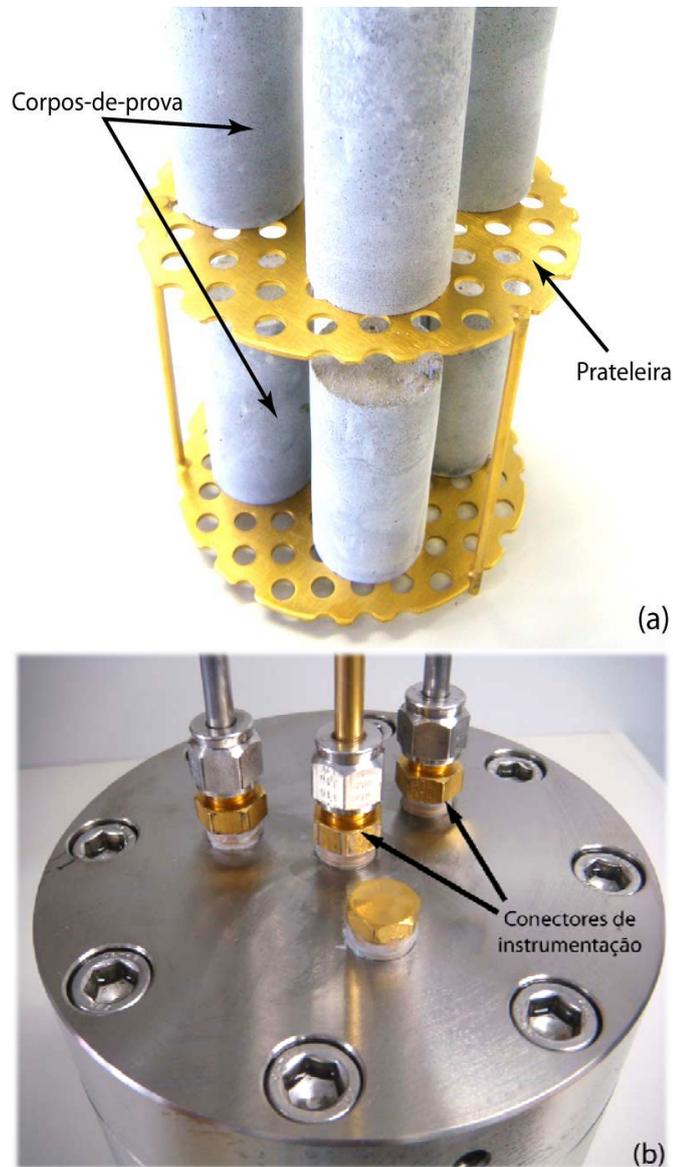


Figura 4.5. Prateleira utilizada para acomodar os corpos-de-prova em dois meios diferentes de degradação no interior do vaso de pressão (a) e conectores de instrumentação com tratamento superficial de nitreto de titânio (b).

## 4.2. Preparação dos Corpos-de-prova de Pasta de Cimento

A obtenção dos corpos-de-prova de pasta de cimento foi dividida em três etapas: preparação da pasta de cimento, moldagem e cura térmica da pasta.

#### 4.2.1. Preparação da Pasta de Cimento

O cimento utilizado neste trabalho foi o cimento classe G, o qual é atualmente utilizado pela Petrobras na construção de poços de petróleo. Este cimento é fabricado exclusivamente para a Petrobras pela empresa HOLCIM e foi fornecido pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e também pelo próprio fabricante do cimento. A preparação da pasta foi realizada pela adição do cimento em água, segundo procedimento estabelecido na norma *API Specification 10A* do Instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute – API*). Dessa forma foi utilizada uma relação água/cimento (a/c) de 0,44 em massa para a preparação da pasta de cimento e o cimento foi adicionado em um tempo máximo de 15 segundos na água já sendo agitada no interior do mixer, a uma rotação de 5.000 rpm. Decorrido este tempo, a rotação do mixer foi alterada para 10.000 rpm e a pasta de cimento foi agitada por mais 35 segundos para sua completa homogeneização. O mixer utilizado para a preparação da pasta de cimento possui a jarra de aço inoxidável com volume de 1 litro.

Os ângulos das pás de agitação do mixer (Figura 4.6) foram adaptados para atender a norma ABNT NBR 9831 (2006), pois sabe-se que a forma das mesmas influencia as propriedades reológicas da pasta de cimento.



Figura 4.6. Fotografia das pás do mixer.

Após a preparação da pasta de cimento, esta foi vertida nos moldes para a realização da moldagem dos corpos-de-prova, sendo que o preenchimento dos mesmos foi realizado em duas etapas, conforme recomenda a norma API 10A (2002).

#### 4.2.2. Moldagem e Cura dos Corpos-de-prova

Neste trabalho foram realizadas sete moldagens e cada uma teve como objetivo produzir corpos-de-prova de tamanho adequado para os ensaios de compressão e degradação. Em cada moldagem foram produzidos 18 corpos-de-prova de forma cilíndrica com dimensões de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura para atender a relação (altura x diâmetro) mínima de 2X1 necessária para a realização dos ensaios de compressão. Os moldes utilizados foram produzidos de polipropileno copolímero random (PPR), que é um material de fácil usinagem, não sofre oxidação, não reage com o cimento e resiste à temperatura da cura térmica. Um desenho do projeto dos moldes, bem como a fotografia de um corpo-de-prova de pasta de cimento após a cura térmica podem ser visualizados na Figura 4.7.

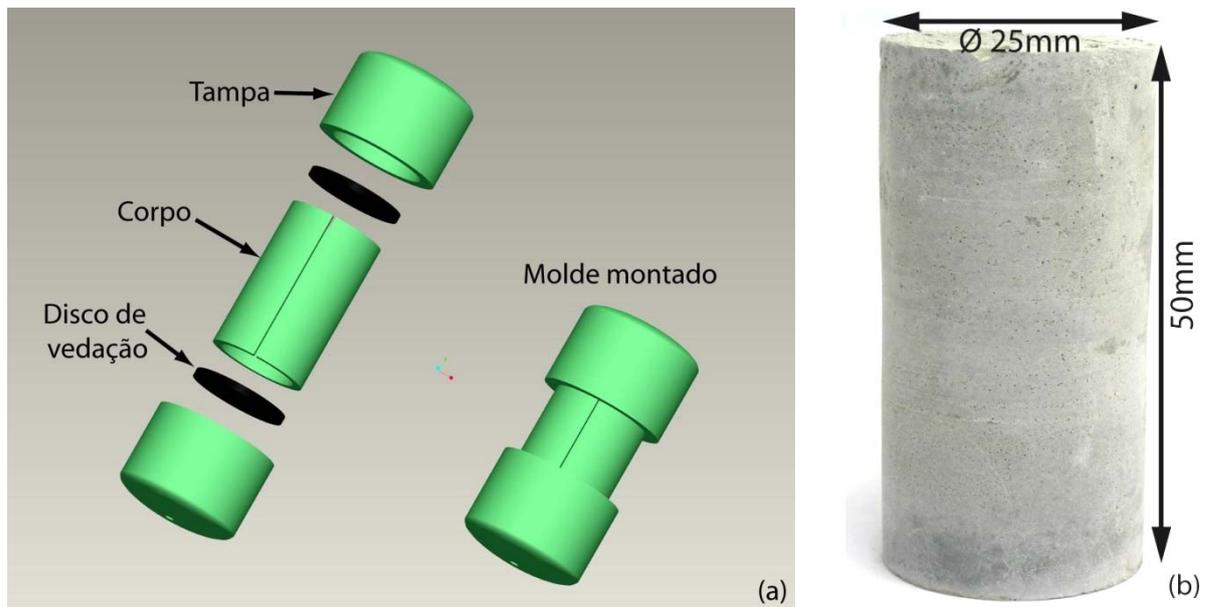


Figura 4.7. Molde para preparar os corpos-de-prova de pasta de cimento (a) e fotografia de um corpo-de-prova de pasta de cimento após a cura térmica (b).

Logo após a moldagem da pasta de cimento, os moldes preenchidos e devidamente fechados foram completamente submersos em um banho termostaticado com água recirculando à temperatura de 60 °C, durante um período de oito horas para a realização da cura térmica (API 10A, 2002). A cura foi realizada a pressão atmosférica e o início do tempo de cura passou a ser contabilizado quando os corpos-de-prova foram colocados no banho pré-aquecido na temperatura de cura. Após a cura térmica, os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios de degradação em diferentes tempos. Para cada ensaio de degradação foram

moldados no mínimo 18 corpos-de-prova, sendo que 10 corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios de degradação e 3 corpos-de-prova ao ensaio de resistência à compressão com a finalidade de determinar a resistência à compressão inicial, ou seja, imediatamente após decorrido o período de cura térmica. Para fins comparativos, os 5 corpos-de-prova restantes foram adequadamente armazenados em dissecador para os ensaios de compressão que foram realizados juntamente com os demais corpos-de-prova ao final dos ensaios de degradação .

### **4.3. Ensaios de Degradação de Pasta de Cimento na Presença CO<sub>2</sub> Supercrítico**

Os ensaios de degradação foram sempre realizados em condições estáticas de pressão e temperatura de 15 MPa e 150 °C, respectivamente, pois a longo prazo as condições estáticas são consideradas como as mais próximas das condições da exposição do cimento ao CO<sub>2</sub> na interface cimento/rocha (Barlet-Gouédard, 2007).

Conforme comentado anteriormente, segundo van der Meer et al., (2005), a pressão e a temperatura de um poço variam conforme um gradiente de 10 MPa/km e 30°C/km, respectivamente. Para as condições dos ensaios realizados neste trabalho, a pressão de 15 MPa corresponde a um poço com uma profundidade aproximada de 1500 m, condição na qual o armazenamento geológico de carbono é preferível, pois o CO<sub>2</sub> estará em estado supercrítico. A temperatura de um poço a esta profundidade seria de aproximadamente 45 °C, porém a temperatura de ensaio foi extrapolada para 150 °C para promover a degradação acelerada da pasta de cimento a partir do aumento da velocidade das reações. A Figura 4.8 mostra o desenho de um corte longitudinal do vaso de pressão ilustrando a distribuição dos corpos-de-prova nos dois meios de degradação.

A pressurização do vaso de pressão dos reatores foi realizada à temperatura ambiente com CO<sub>2</sub> líquido de 99,9% de pureza, fornecido e certificado pela empresa Air Products e nos experimentos foi utilizada água deionizada para aumentar a dissolução do CO<sub>2</sub> e promover maior formação de ácido carbônico. O meio reacional permaneceu o mesmo durante todo o período dos ensaios de degradação, ou seja, nenhuma re-injeção de CO<sub>2</sub> e renovação de fluido foram realizadas.

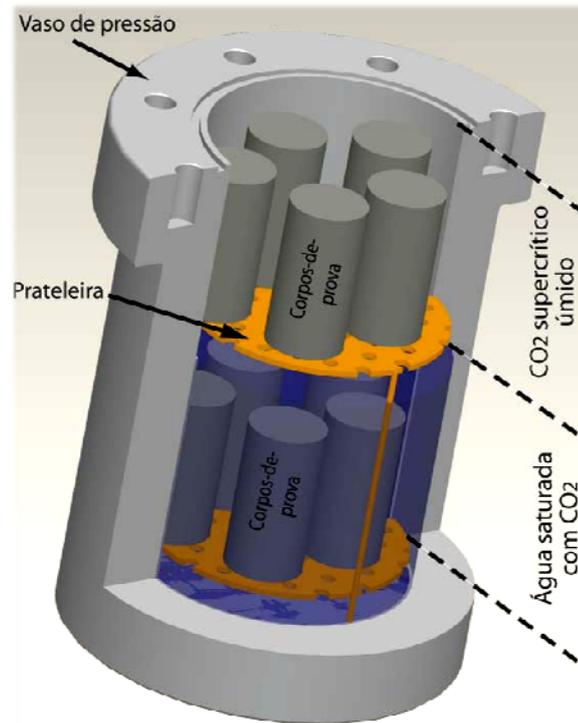


Figura 4.8. Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal ilustrando a distribuição dos corpos-de-prova.

Como a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água é limitada nas condições de pressão e temperatura dos ensaios é possível assim produzir dois meios diferentes de degradação no interior do vaso de pressão. Com o uso da prateleira, 5 corpos-de-prova foram distribuídos no nível superior, que corresponde a aproximadamente metade do volume total de vaso de pressão, os quais são expostos a uma atmosfera de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e no nível inferior os outros 5 corpos-de-prova foram distribuídos na água saturada com  $\text{CO}_2$ .

#### 4.4. Caracterização dos Corpos-de-prova Após os Ensaios de Degradação

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para avaliar o nível de degradação foram a medida do pH da água utilizada antes e após os experimentos; a caracterização microestrutural pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica; as medidas de microdureza Vickers e por fim os ensaios de resistência à compressão. A caracterização dos corpos-de-prova de cimento pelas técnicas de microscopia (eletrônica de varredura e óptica) e microdureza Vickers foi realizada sempre na seção transversal central dos corpos-de-prova de cada experimento.

#### **4.4.1. Procedimento de Medida de pH.**

A medida do pH da água utilizada nos experimentos é um parâmetro importante, pois a variação deste pode indicar a ocorrência da dissolução de componentes da pasta de cimento, bem como do CO<sub>2</sub> na água. A dissolução dos componentes do cimento tende a elevar o pH, já a dissolução do CO<sub>2</sub> tende a diminuí-lo por meio da formação de ácido carbônico seguida da dissolução deste na água. Desta forma, o pH da água foi medido antes da realização de cada experimento para obter-se o valor inicial; após o contato com os corpos-de-prova de pasta de cimento; e ao final dos experimentos de degradação, num total de 3 medidas por ensaio de degradação.

Para medir o pH da água em contato com a pasta de cimento (segunda medição), os corpos-de-prova foram colocados dentro do vaso de pressão do reator e o mesmo foi preenchido completamente com água deionizada. Este sistema permaneceu nesta condição por um período de aproximadamente 3 horas e a medida de pH foi realizada. Após a medida inicial de pH, metade do volume da água do vaso de pressão foi removido para formar dois meios de degradação. A terceira e última medida de pH foi realizada no final de cada reação de degradação, com a solução resultante, para verificar o efeito da formação do ácido carbônico pelo CO<sub>2</sub> e da reação de degradação no pH.

#### **4.4.2. Caracterização Microestrutural**

A caracterização microestrutural foi realizada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. O microscópio eletrônico utilizado é da marca Philips, modelo XL 30 e o microscópio óptico é da marca Olympus, modelo PMG3. A análise da microestrutura teve como objetivo observar e identificar as principais mudanças microestruturais e a profundidade de carbonatação ao longo dos tempos de reação de degradação.

Para a análise das pastas de cimento por microscopia eletrônica foi necessário realizar um acabamento superficial com polimento nas amostras dos corpos-de-prova (Stutzman; 1999; 2001). Desta forma, a etapa de preparação dos corpos-de-prova foi realizada primeiramente com o corte de todas as amostras na

região central (Figura 4.9(a)) com o uso de uma serra com disco diamantado modelo IsoMet Low Precision Saw da marca Buehler (Figura 4.9(b)), seguido de lixamento e polimento. O lixamento foi responsável pela remoção das imperfeições geradas no corte dos corpos-de-prova e foi realizado com água corrente e lixas de carbetto de silício de granulometria 320, 400 e 600 e 1200, sempre girando 90° o corpo-de-prova a cada vez que era trocada de lixa. Por fim, o polimento foi responsável pela remoção dos danos causados nas operações de lixamento e este foi realizado manualmente com o uso de alumina em suspensão com diferentes granulometrias em politriz rotativa e com o uso de água deionizada.



Figura 4.9. Fotografia indicando a região onde foram seccionados os corpos-de-prova para caracterização por microscopia e microdureza (a) e fotografia da serra de disco diamantado (b).

#### 4.4.3. Medidas de Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para observar as alterações na dureza da pasta de cimento endurecida promovidos nos ensaios de degradação. Segundo Kutchko et al. (2007), a zona correspondente à precipitação de carbonato de cálcio (carbonatada) pode ser identificada pela variação da dureza, a qual é um indicativo da quantidade de cálcio.

Os ensaios foram realizados em um microdurômetro modelo HMV-2T da marca Shimadzu, com uma carga de 100 g e um tempo de aplicação de 15 segundos e para cada valor de dureza final foram realizadas 10 medidas de dureza em cada região. Na Figura 4.10 pode ser visualizado o microdurômetro utilizado para os ensaios de microdureza Vickers.



Figura 4.10. Fotografia do Microdurômetro HMV-2T da marca Shimadzu.

#### **4.4.4. Ensaios de Resistência à Compressão**

Antes da realização do ensaio de compressão os corpos-de-prova foram devidamente preparados com o capeamento com enxofre, como pode ser observado na Figura 4.11(a). Este procedimento é comumente utilizado neste tipo de ensaio para permitir que as superfícies inferior e superior do corpo-de-prova cilíndrico fiquem paralelas entre si e perpendiculares em relação ao corpo do cilindro, de forma que distribua corretamente a carga aplicada pela máquina de compressão durante o ensaio.

O dispositivo fabricado para a realização do capeamento pode ser visualizado na Figura 4.11(b), bem como um corpo-de-prova capeado e pronto para o ensaio de resistência à compressão (Figura 4.11(a)).

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados com uma máquina de ensaios de compressão da marca EMIC modelo PC200I, como pode ser visualizado na Figura 4.12. Nesta figura também pode ser observado em detalhe o corpo-de-prova preparado e posicionado na máquina antes da realização do ensaio.



Figura 4.11. Fotografia do corpo-de-prova pronto para ensaio de compressão após o capeamento (a) e fotografia do dispositivo para fazer o capeamento dos corpos-de-prova (b).

Para avaliar a resistência à compressão da pasta de cimento quando exposta à condições de degradação foram realizados 4 ensaios para cada tempo de ensaio de degradação e a quantidade de corpos-de-prova utilizada em cada ensaio de compressão foi de 3 corpos-de-prova, ou seja, para cada experimento foram necessários 12 corpos-de-prova, sendo que os mesmos pertenciam sempre ao mesmo lote de moldagem.



Figura 4.12. Máquina utilizada nos de ensaios de resistência à compressão.

O primeiro ensaio foi realizado em corpos-de-prova após a cura térmica para se obter o valor da resistência à compressão inicial em cada experimento. Os outros 3 ensaios foram realizados no mesmo momento, com corpos-de-prova que não haviam sido submetidos à degradação, com corpos-de-prova expostos ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e com corpos-de-prova que ficaram em água saturada com CO<sub>2</sub>, ou seja, todos os corpos-de-prova pertenciam ao mesmo experimento e possuíam a mesma idade. Este procedimento visa avaliar a influência do tempo de exposição da pasta de cimento nos dois meios de degradação pela comparação direta dos resultados. O valor da resistência à compressão final de cada ensaio foi obtido por meio da média aritmética entre os resultados obtidos.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Desempenho dos Vasos de Pressão dos Reatores**

Os três vasos de pressão desenvolvidos para os reatores apresentaram desempenho satisfatório quanto à resistência à corrosão durante os ensaios de degradação realizados nas pastas de cimento.

O primeiro vaso de pressão construído em aço inoxidável AISI 304 e tratado superficialmente com nitreto de titânio foi utilizado com água deionizada e apresentou resistência à corrosão satisfatória. O aço AISI 304 possui um preço acessível entre os aços inoxidáveis, porém não apresenta as melhores propriedades de resistência à corrosão. O tratamento de deposição de nitreto de titânio não é um processo de baixo custo e é viável em peças de pequenas dimensões como no caso dos conectores de instrumentação, poço termométrico e prateleira de acomodação dos corpos-de-prova, os quais nas condições de ensaio também apresentaram boa resistência à corrosão.

O vaso de pressão construído com aço AISI 316 e tratado superficialmente com teflon industrial também apresentou boa resistência à corrosão, porém nos últimos experimentos observou-se em alguns pontos o desprendimento do teflon. O aço AISI 316 apresenta um custo maior que o aço AISI 304 e no caso da construção de vasos de pressão para reações que serão realizadas com água deionizada, não existe diferença significativa entre os dois.

O último vaso de pressão construído com a liga de titânio conhecida comercialmente como tival apresenta desempenho superior aos outros dois vasos de pressão em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, além de possuir uma densidade menor que o aço inoxidável. Este material pode ser considerado como um material de referência para a fabricação de vasos de pressão

para esta finalidade, principalmente se serão expostos a soluções salinas sem a presença de ácido sulfídrico. O tival apresenta um custo superior aos aços inoxidáveis, tanto na matéria prima quanto na usinagem, a qual demanda ferramentas especiais para a usinagem e abertura de roscas.

## 5.2. Alteração do pH

A Figura 5.1 mostra o gráfico da alteração do pH da água para cada reação de degradação: antes de entrar em contato com a pasta de cimento (água deionizada); após 3 horas em contato com a pasta de cimento e sem a presença de  $\text{CO}_2$ ; e após o ensaio de degradação com  $\text{CO}_2$  em estado supercrítico.

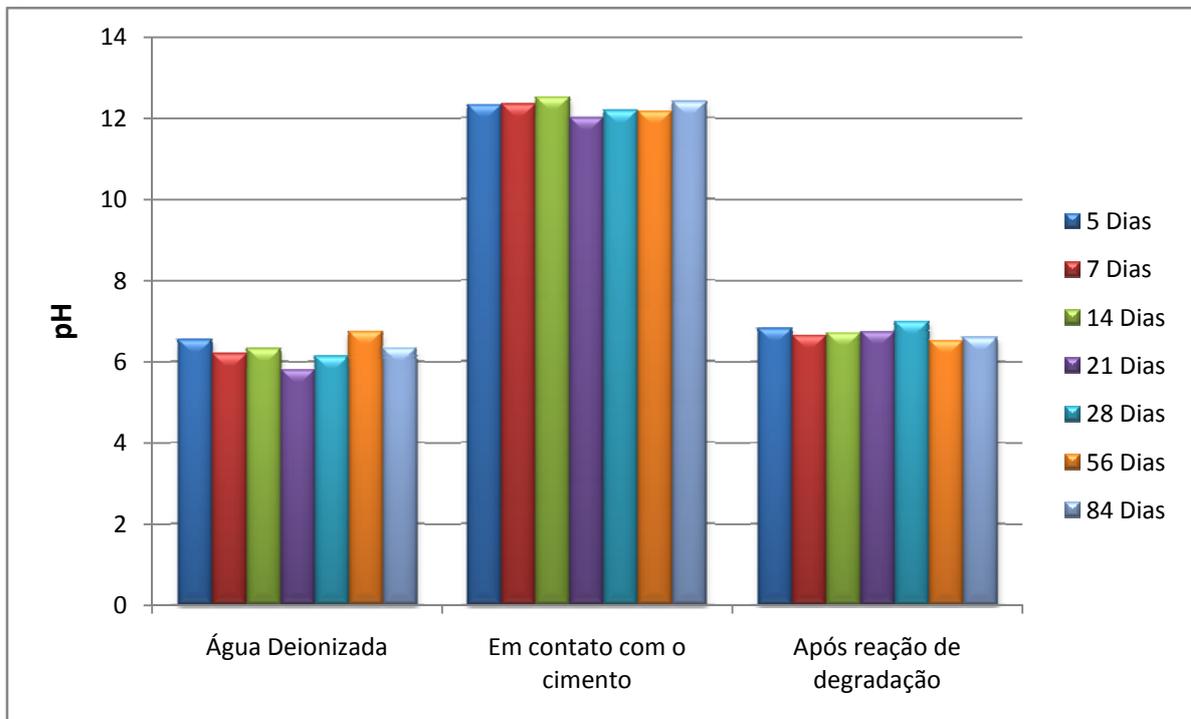


Figura 5.1. Valores do pH antes e depois das reações de degradação

Observa-se que depois que a água permaneceu em contato com o cimento durante 3 horas, o pH da água evoluiu de valores próximos de 6,0 para valores acima de 12,0, ou seja, alcalinos. Este comportamento é devido a composição química do cimento conferir alta alcalinidade, ou seja, mais exclusivamente pela dissolução do hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Depois da realização de cada experimento de degradação, o pH da solução resultante apresentou novamente valores próximos de 6,0. A redução do pH da solução aquosa nos processos de

degradação de pastas de cimento indica que não existe mais hidróxido de cálcio suficiente para neutralizar o meio ácido e então inicia a reação de bicarbonatação que consome componentes da pasta de cimento, como carbonato de cálcio e o silicato de cálcio hidratado.

### 5.3. Alteração da Microestrutura da Pasta de Cimento Após os Ensaios de Degradação

Existem indicações visuais da ocorrência da reação da pasta de cimento com o  $\text{CO}_2$  entre os corpos-de-prova que sofreram degradação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e água saturada com  $\text{CO}_2$  pela variação da cor na superfície e nas seções longitudinal e transversal dos mesmos (Figuras 5.2 e 5.3). A Figura 5.2 mostra a diferença de cor na superfície entre corpos-de-prova que sofreram degradação em água saturada com  $\text{CO}_2$ , que não sofreram degradação e que sofreram degradação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido.



Figura 5.2. Alteração de coloração observada nos corpos-de-prova em ambos os meios de degradação.

Alterações de cores também podem ser observadas na seção longitudinal e transversal, respectivamente, de corpos-de-prova mostrados na Figura 5.3. Observa-se também que na região superior do corpo-de-prova (Figura 5.3(a)) a degradação ocorreu de forma mais acentuada que na região inferior, provavelmente pela maior presença porosidades devido a cura ter sido realizada à pressão atmosférica.



Figura 5.3. Seção longitudinal (a) e transversal (b) dos corpos-de-prova de pasta de cimento após os ensaios de degradação durante 14 dias em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

A Figura 5.4 exibe a profundidade de avanço da frente de carbonatação nos corpos-de-prova, em diferentes tempos de degradação com  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido. As imagens que compõem esta Figura foram obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura na seção transversal do centro de cada corpo-de-prova após a devida preparação. Pode-se observar que na periferia dos corpos-de-prova na Figura 5.4, independente do tempo de reação, existe uma região mais densa que o núcleo, a qual se caracteriza pela precipitação de carbonato de cálcio. A profundidade da frente de carbonatação tende a avançar na direção do núcleo dos corpos-de-prova ao longo do tempo, porém o avanço desta frente não é constante e uniforme, o que indica que o avanço da mesma ocorre por caminhos preferenciais como porosidades, microfissuras e que a velocidade de reação é mais alta nos primeiros dias de exposição ao  $\text{CO}_2$  e tende a diminuir com o passar do tempo.

Entre a camada carbonatada e o núcleo observa-se a presença de uma região mais porosa que a pasta de cimento original, denominada de zona de dissolução. A interface entre a camada carbonatada e a zona de dissolução, bem como a diferença de densidade e porosidade entre as duas camadas podem ser visualizadas na Figura 5.5. Esta imagem é de um corpo-de-prova com 84 dias de reação com o  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e este fenômeno ocorre em todos os tempos de reação, o que indica que anteriormente à precipitação do carbonato de cálcio na camada carbonatada ocorre a dissolução do hidróxido de cálcio da pasta de cimento original, em concordância com os resultados obtidos por Barlet-Gouédard et al. (2007) e Kutchnko et al. (2007).

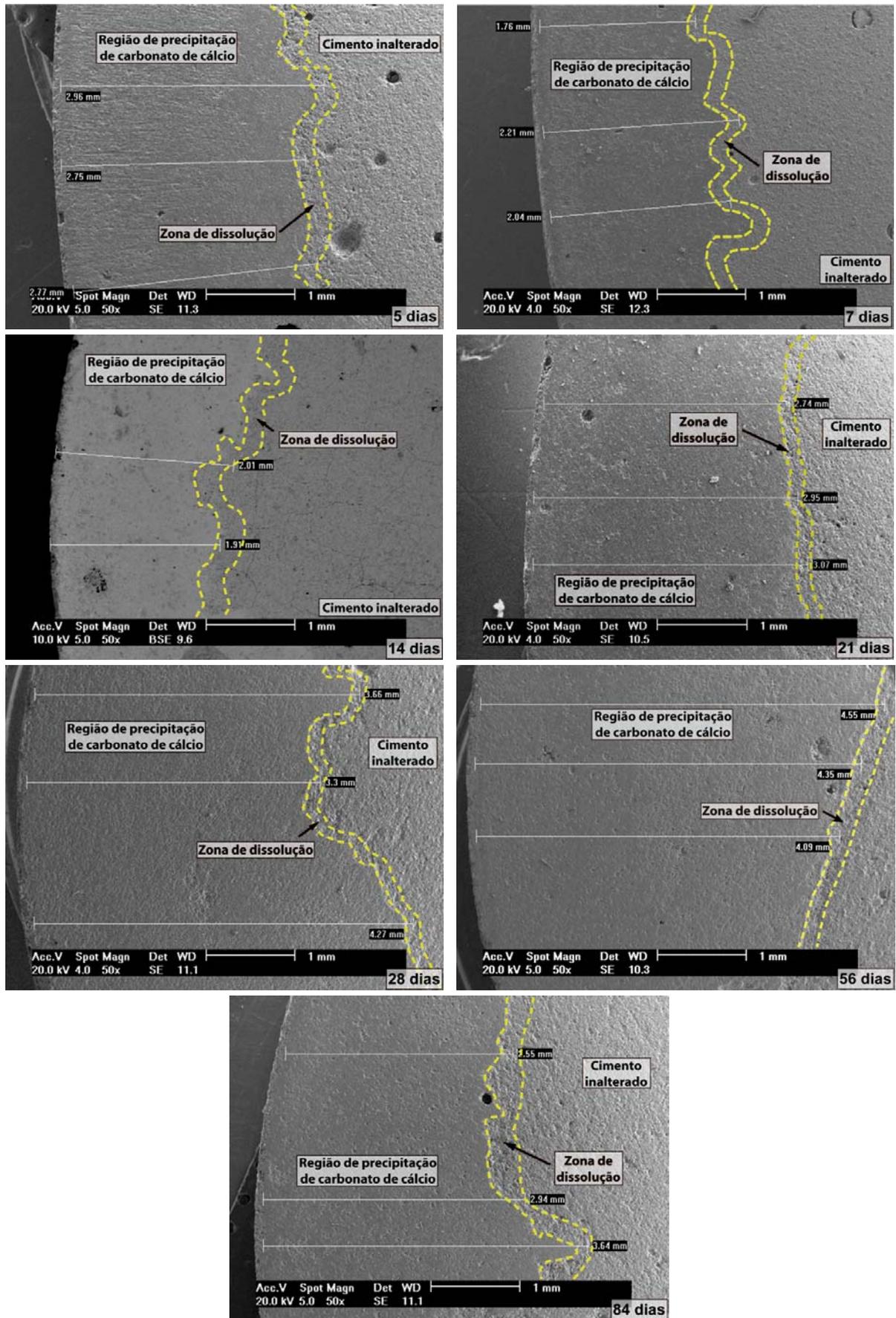


Figura 5.4. Comparação da profundidade de carbonatação entre corpos-de-prova com diferentes tempos de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

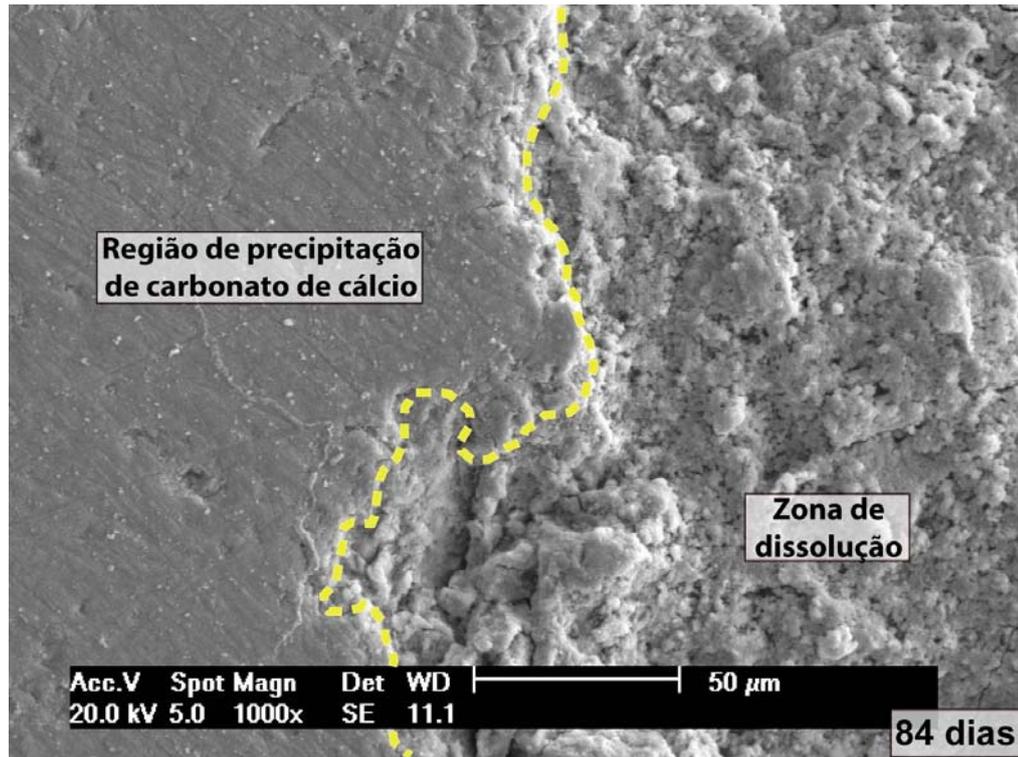


Figura 5.5. Interface entre a camada carbonatada e zona de dissolução de um corpo-de-prova com 84 dias de reação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido

Nas Figuras 5.6 e 5.7 podem ser observadas as alterações microestruturais por meio da técnica de microscopia óptica entre a camada carbonatada, a zona de dissolução e a pasta de cimento inalterada a partir da diferença de tonalidade das cores. Essas Figuras são compostas por imagens de corpos-de-prova de 28 e 84 dias de reação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido, respectivamente. Esta alteração de coloração ocorreu em todos os corpos-de-prova dos experimentos avaliados.

A Figura 5.8 mostra imagens da microestrutura, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de corpos-de-prova que sofreram degradação em água saturada com  $\text{CO}_2$ . Da mesma forma que os experimentos em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido, estas imagens foram obtidas da seção transversal realizada no centro do corpo-de-prova. As microestruturas dos corpos-de-prova que foram expostos à água saturada com  $\text{CO}_2$  (Figura 5.8) são semelhantes às que permaneceram em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (Figura 5.4), ou seja, apresentam uma camada mais densa na periferia do corpo-de-prova, que corresponde à região de precipitação de carbonato de cálcio, seguida de uma zona de dissolução do hidróxido de cálcio da pasta de cimento original.

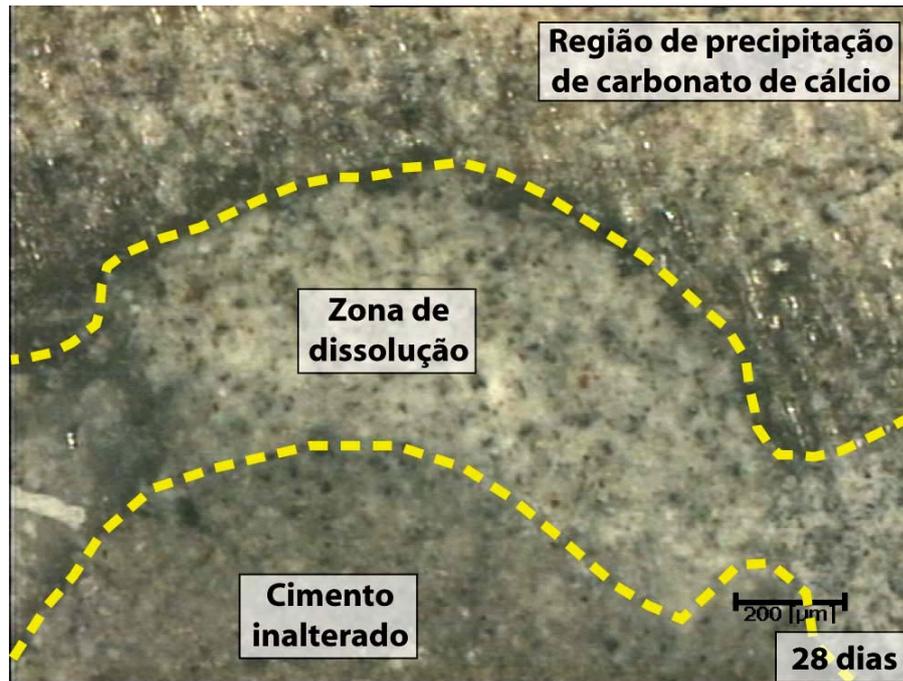


Figura 5.6. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado, obtida por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 28 dias de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido

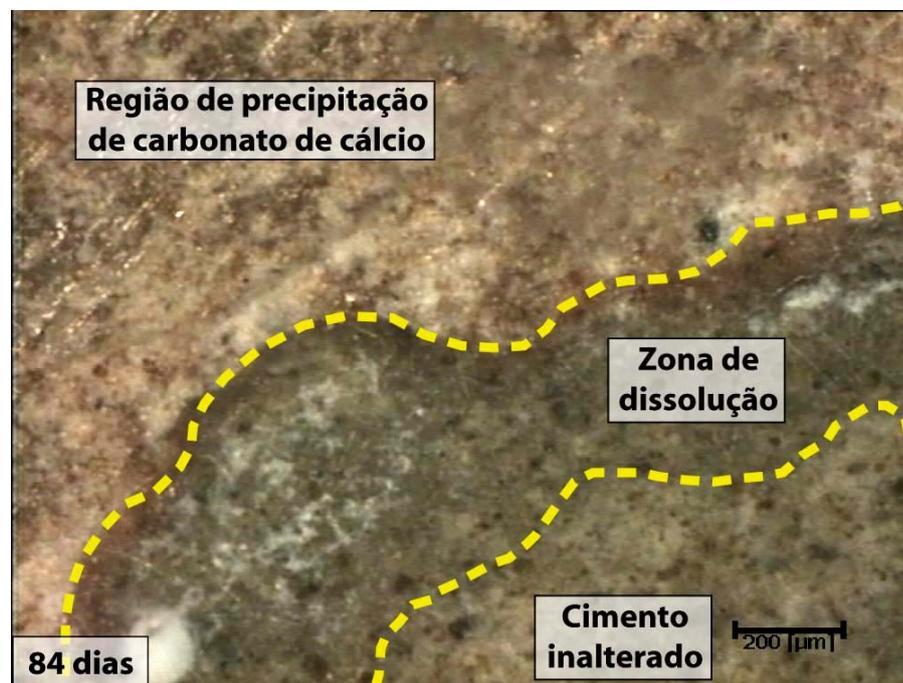


Figura 5.7. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado, obtida por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 84 dias de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido

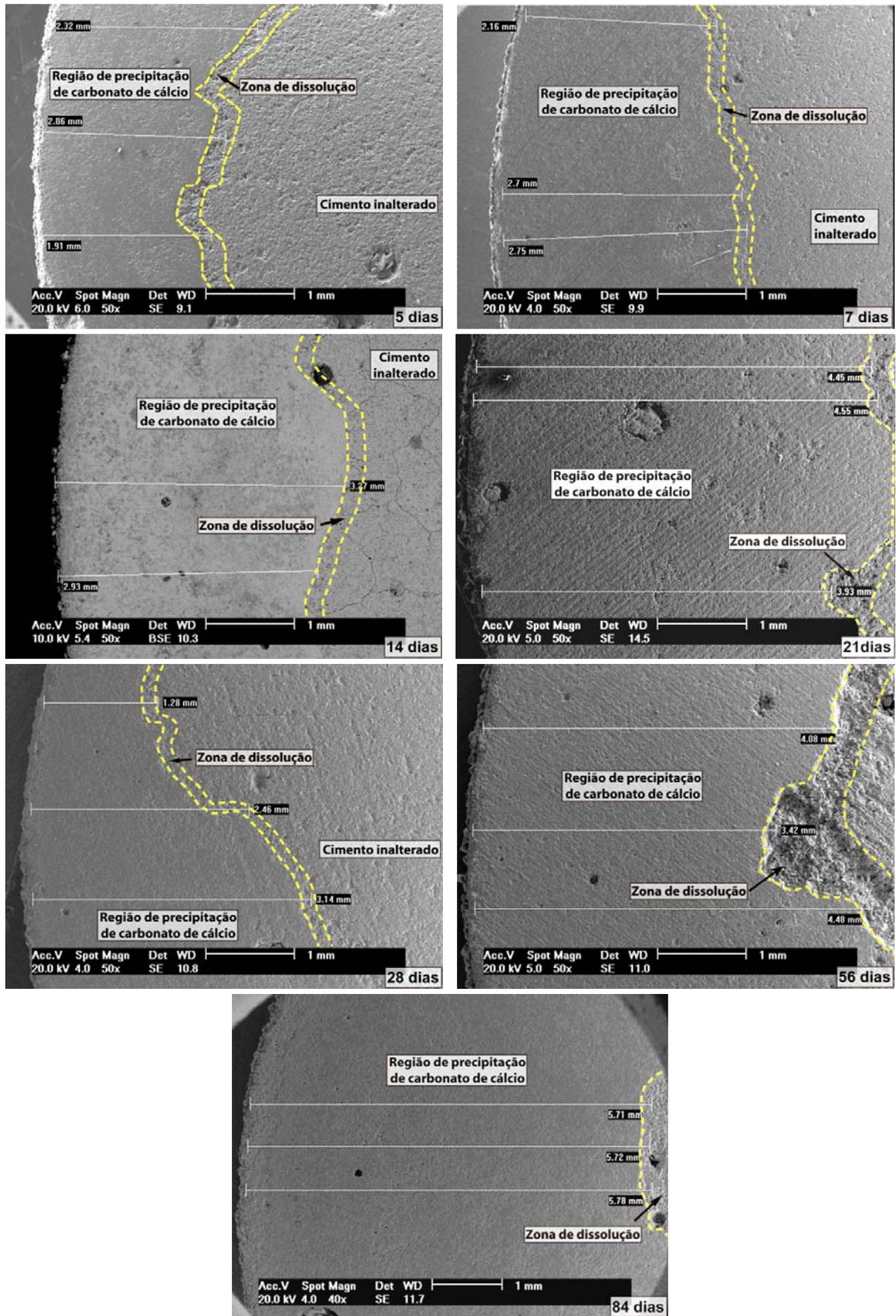


Figura 5.8. Comparação da profundidade de carbonatação entre corpos-de-prova com diferentes tempos de reação em água saturada com  $\text{CO}_2$

Observa-se na Figura 5.8 que o avanço da frente de carbonatação também não ocorreu de forma regular nesta condição de ensaio e esta tende a ser maior em tempos de reação maiores. A velocidade de reação também é mais rápida nos primeiros dias de reação, evidenciada pelas medidas de profundidade de avanço da frente de carbonatação.

A Figura 5.9 apresenta a microestrutura na interface entre a camada carbonatada e a zona de dissolução de um corpo-de-prova que ficou exposto à água saturada com  $\text{CO}_2$  durante 5 dias. Da mesma forma que os corpos-de-prova que foram expostos ao  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (Figura 5.5), esta região está presente em todos os experimentos, sendo que a zona de dissolução também é mais porosa que a camada carbonatada, o que indica a dissolução dos componentes da pasta de cimento original.

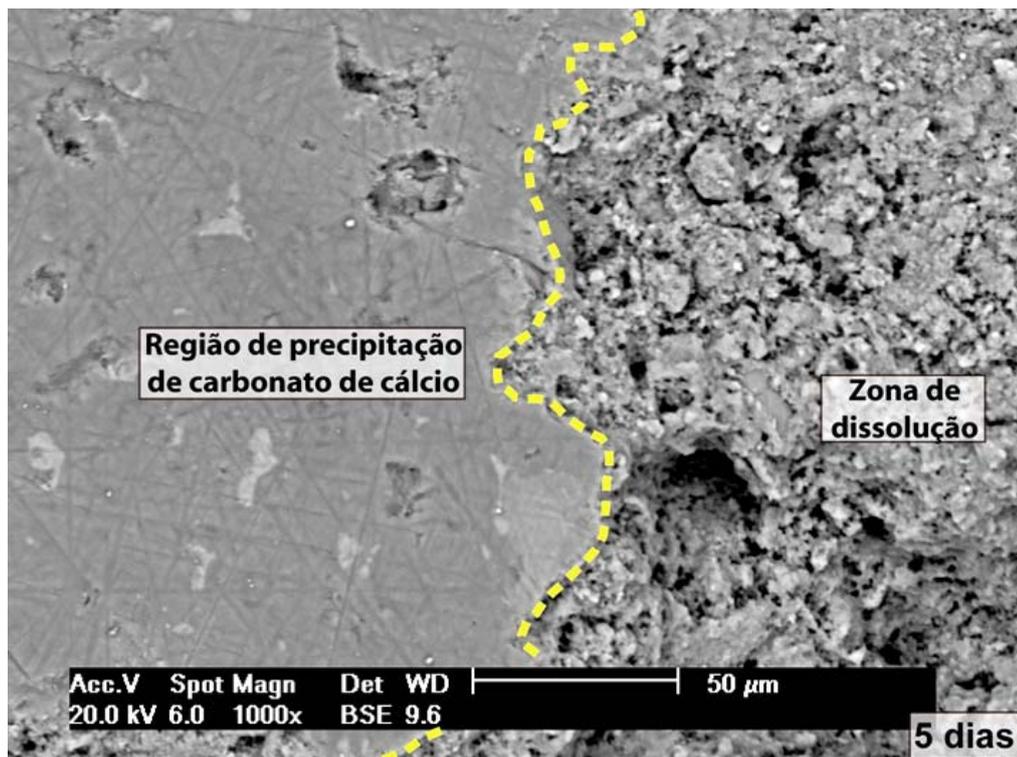


Figura 5.9. Interface entre a camada carbonatada e zona de dissolução de um corpo-de-prova com 5 dias de reação em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

As diferenças de tonalidade de cor entre a camada carbonatada, a zona de dissolução e o cimento inalterado dos corpos-de-prova expostos em água saturada com  $\text{CO}_2$  também foram observados com o uso da microscopia óptica e aparecem em todos os tempos de reação. Para fins de ilustração, na Figura 5.10 são exibidas

as diferenças de cores entre as camadas dos experimentos de 7 e 21 dias de reação com água saturada com  $\text{CO}_2$ .

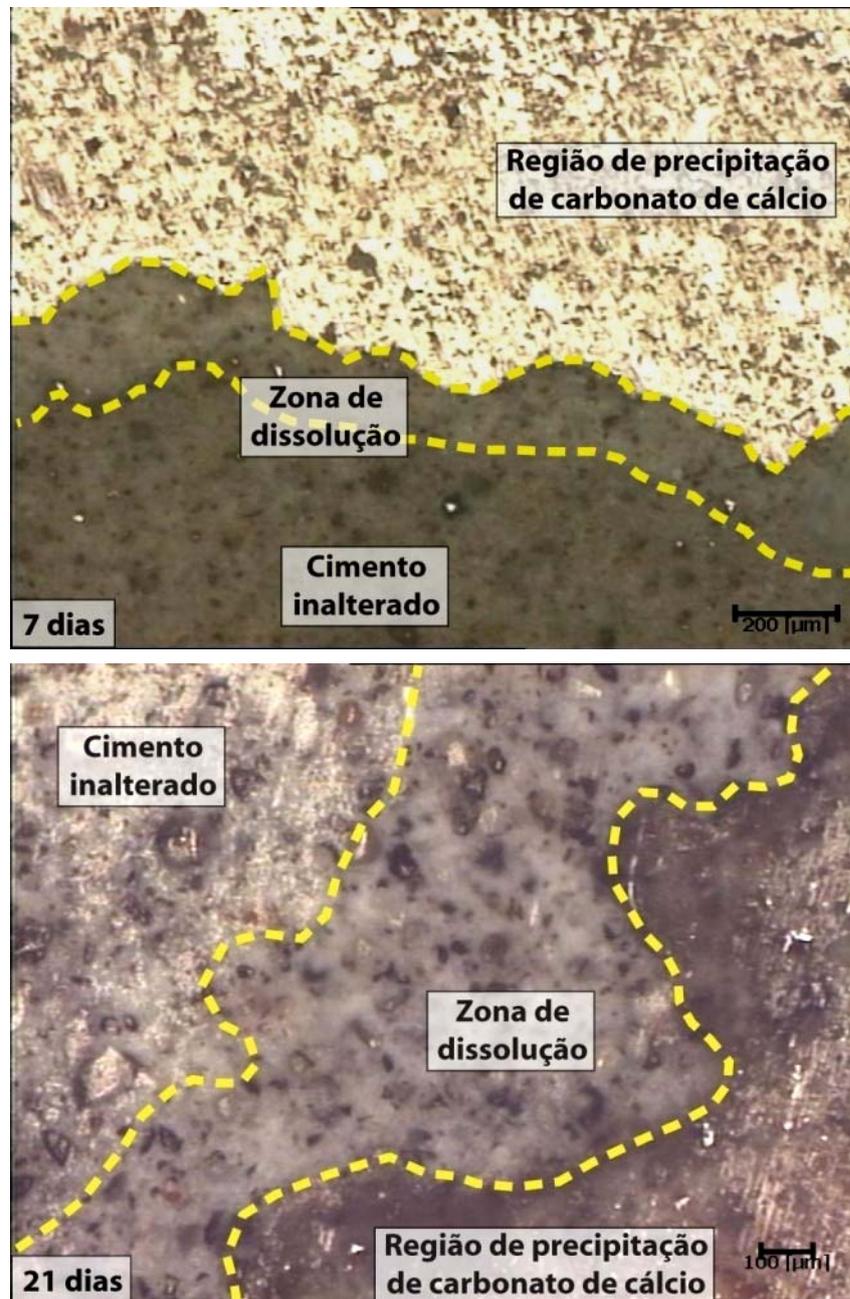


Figura 5.10. Diferença de tonalidade de cores entre a camada carbonatada, zona de dissolução e cimento inalterado obtidas por meio de microscopia óptica em corpos-de-prova com 7 e 21 dias de reação em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

Os valores de profundidade de avanço da frente de carbonatação em ambos os meios de degradação mostrados nas Figuras 5.4 e 5.8 são apresentados na Tabela 5.1, juntamente com suas respectivas médias. As medidas foram realizadas

em três regiões distintas na seção transversal correspondente ao centro do corpo-de-prova.

Tabela 5.1: Valores da profundidade de avanço da frente de carbonatação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>

Experimento (dias)	Profundidade de carbonatação em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido (mm)				Profundidade de carbonatação em água saturada com CO <sub>2</sub> (mm)			
	Região 1	Região 2	Região 3	Média	Região 1	Região 2	Região 3	Média
5	2,96	2,75	2,77	<b>2,83</b>	2,32	2,06	1,91	<b>2,10</b>
7	1,76	2,21	2,04	<b>2,00</b>	2,16	2,7	2,75	<b>2,54</b>
14	2,01	1,91	-	<b>1,96</b>	3,27	2,93	-	<b>3,10</b>
21	2,74	2,95	3,07	<b>2,92</b>	4,45	4,55	3,93	<b>4,31</b>
28	3,66	3,3	4,27	<b>3,74</b>	1,28	2,46	3,14	<b>2,29</b>
56	4,55	4,35	4,09	<b>4,33</b>	4,08	3,42	4,48	<b>3,99</b>
84	2,55	2,94	3,64	<b>3,04</b>	5,71	5,72	5,78	<b>5,74</b>
<b>Média</b>				<b>2,98</b>				<b>3,44</b>

A partir dos resultados da Tabela 5.1, observa-se uma diferença quantitativa na profundidade média entre todos os experimentos em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e em água saturada com CO<sub>2</sub>, os quais foram 2,98 mm e 3,44 mm respectivamente, o que indica que o meio aquoso pode promover níveis de degradação maiores. A diferença quantitativa no valor de profundidade média pode ser também visualizada por meio de linhas de tendência (Figura 5.11) baseadas nos valores de profundidade de carbonatação de cada tempo de ensaio de degradação mostrado na Tabela 5.1. Tais resultados estão de acordo com os trabalhos de Barlet-Gouédard et al. (2007), que observaram que em meio aquoso rico com CO<sub>2</sub> a degradação da pasta de cimento ocorre de forma mais acentuada que em meio com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. Contudo, a profundidade média de carbonatação observada nos experimentos de Rimmelé et. al. (2008), tanto para CO<sub>2</sub> supercrítico úmido quanto em água saturada com CO<sub>2</sub> foram superiores (5mm para água saturada com CO<sub>2</sub> e 6mm para CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, a uma temperatura de 90°C em 21 dias de reação). Tal fato está associado de que os ensaios de degradação desenvolvidos neste trabalho foram realizados em temperaturas superiores, o que leva a uma dissolução menor do CO<sub>2</sub> na água.

Conforme observado nas imagens e nos valores de profundidade da camada carbonatada, obtidos por meio de microscopias eletrônicas de varredura, o avanço

da frente de carbonatação em ambos os meios de degradação apresenta velocidades maiores de avanço nos primeiros dias de reação e esta velocidade tende a diminuir com o passar do tempo. Este comportamento característico pode ser representado por meio de uma função logarítmica como pode ser observado na Figura 5.11, sendo que o valor máximo atingido pela função que representa a frente de degradação em água saturada com  $\text{CO}_2$  é maior, o que corresponde com o resultado do valor médio entre os experimentos comentado anteriormente.

Na Figura 5.11 os pontos azuis representam a média de profundidade de avanço da frente de carbonatação dos experimentos realizados em água saturada com  $\text{CO}_2$  e os pontos vermelhos representam a média de profundidade de avanço da frente de carbonatação nos experimentos realizados em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido. As linhas de tendência logarítmicas em azul e vermelho representam uma tendência da profundidade atingida pela degradação em função do tempo de reação com o  $\text{CO}_2$  supercrítico.

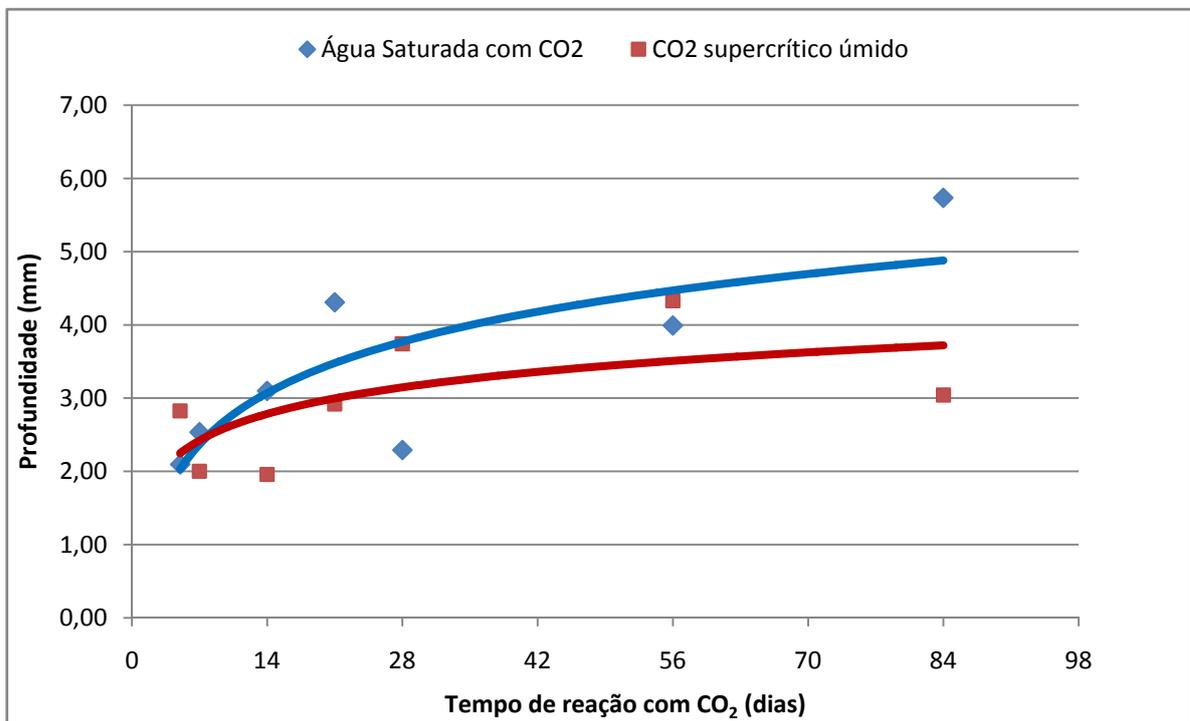


Figura 5.11. Gráfico do avanço da frente de carbonatação ao longo do tempo.

Os resultados acima discutidos indicam que a camada carbonatada pode primeiramente formar uma barreira ao avanço da degradação, devido à alta velocidade de precipitação do carbonato de cálcio com preenchimento dos poros da

pasta de cimento nos primeiros dias de reação. Porém, enquanto houver reagentes, mesmo que em baixas velocidades, a frente de carbonatação tende a avançar consumindo o hidróxido de cálcio da pasta de cimento, o que em longos períodos de exposição ao meio ácido resulta na degradação desta por meio da bicarbonatação.

Com o objetivo de investigar a ocorrência da bicarbonatação foram obtidas imagens na periferia da seção transversal realizada no centro do corpo-de-prova com o uso do microscópio eletrônico de varredura em corpos-de-prova submetidos a ambos os meios de degradação. A Figura 5.12 mostra imagens da microestrutura da periferia de corpos-de-prova em diferentes tempos de reação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido. Observa-se nesta Figura um incremento de porosidade na periferia do corpo-de-prova em função do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido, região que corresponde à superfície externa. Este incremento de porosidade pode indicar a ocorrência do consumo do carbonato de cálcio que anteriormente havia precipitado na camada carbonatada, o qual é resultado do processo de bicarbonatação.

A Figura 5.13 exibe a microestrutura da periferia de amostras dos corpos-de-prova, nos diferentes tempos de degradação, com água saturada com  $\text{CO}_2$ . As imagens que compõem esta Figura foram também obtidas a partir da seção transversal no centro de cada corpo-de-prova por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Uma camada com porosidade superior à camada carbonatada também é observada na periferia dos corpos-de-prova da Figura 5.13, bem como a ocorrência de precipitação de carbonato de cálcio na forma de cristais, o que não foi observado na Figura 5.12 que representa os experimentos realizados em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido.

A superfície dos corpos-de-prova pode ser observada com maiores detalhes nas Figuras 5.14 e 5.15, as quais representam respectivamente as superfícies de corpos-de-prova com os mesmos tempos de reação em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e água saturada com  $\text{CO}_2$ . Os tempos de reação aqui referidos são de 7, 28, e 56 dias, respectivamente. Salienta-se que o mesmo comportamento foi observado em todos os corpos-de-prova e em todos os tempos de degradação. Os tempos escolhidos para ilustração representam curta, média e longa duração, que resumem os avanços observados nos experimentos.

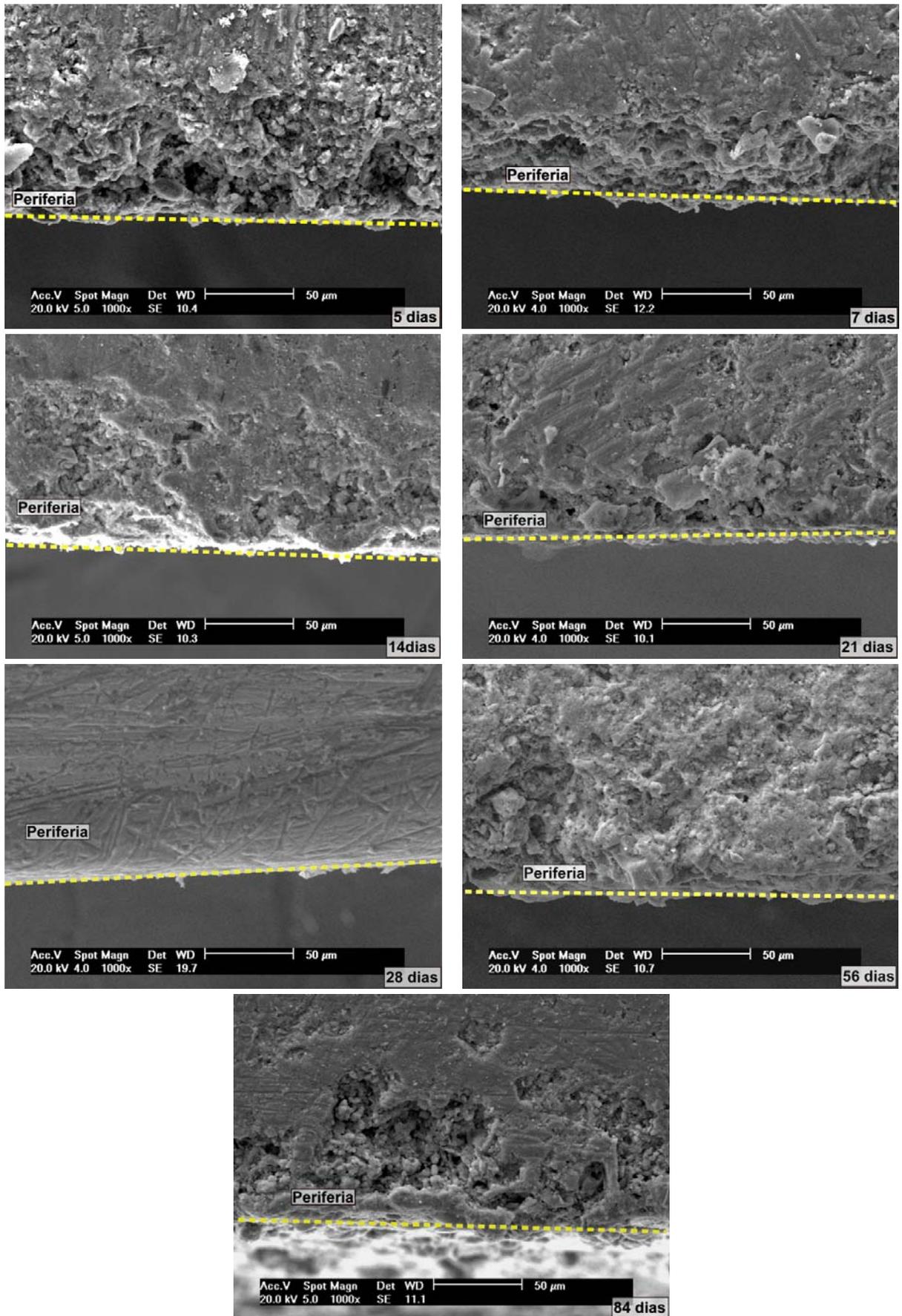


Figura 5.12. Comparação entre a periferia dos corpos-de-prova em diferentes tempos de reação com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

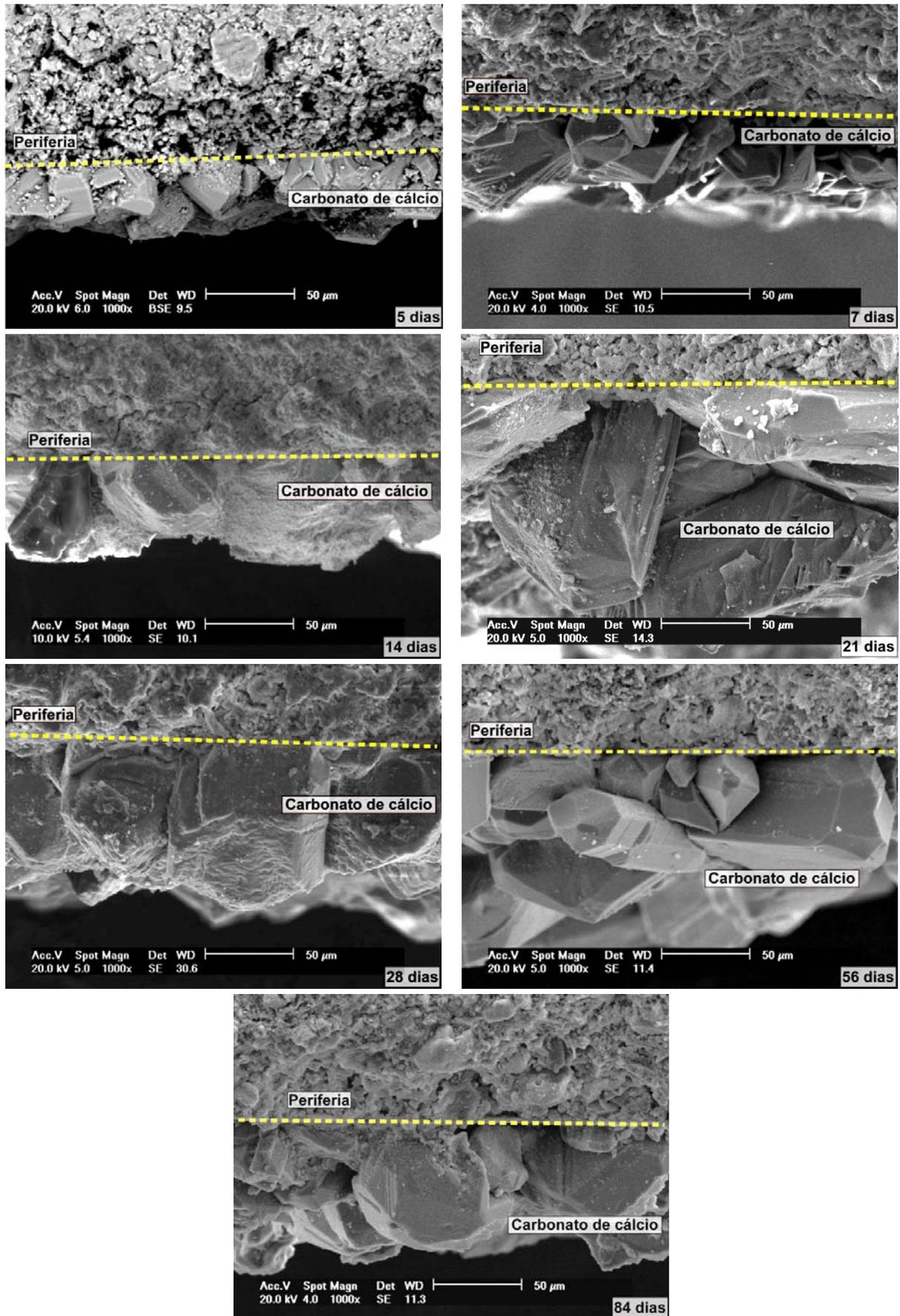


Figura 5.13. Comparação entre a periferia dos corpos-de-prova em diferentes tempos de reação com água saturada com CO<sub>2</sub>.

A Figura 5.14 é composta por imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de corpos-de-prova em 3 tempos de reação diferentes em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

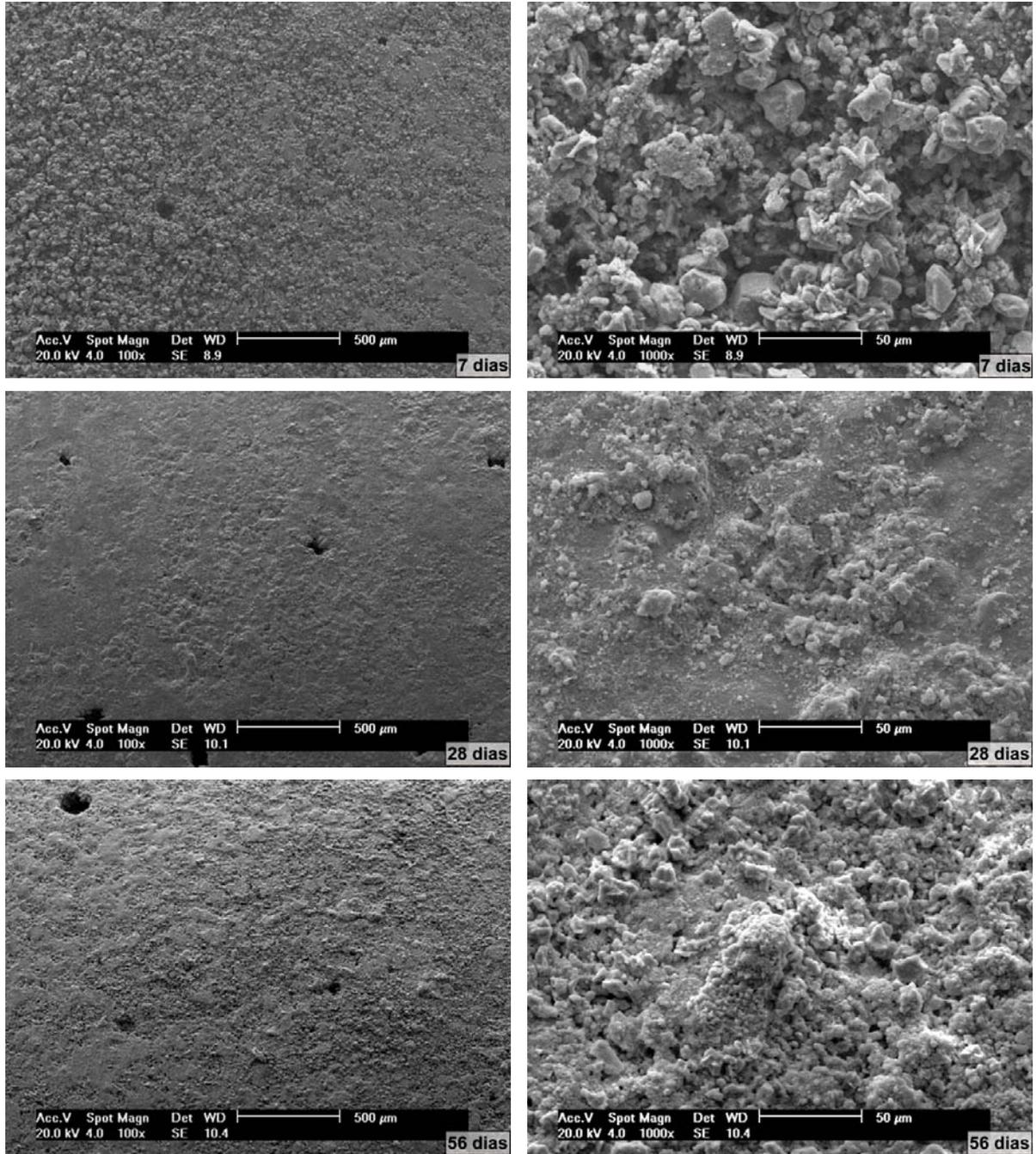


Figura 5.14. Microestrutura da superfície da pasta de cimento em alguns tempos de reação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

Observa-se na Figura 5.14 que a superfície dos corpos-de-prova apresenta a ocorrência de precipitados de carbonato de cálcio de pequenas dimensões em

algumas regiões dispersas que só podem ser observadas em magnificações maiores.

Na Figura 5.15 é apresentado um comparativo entre imagens da superfície externa de alguns experimentos de degradação realizados em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

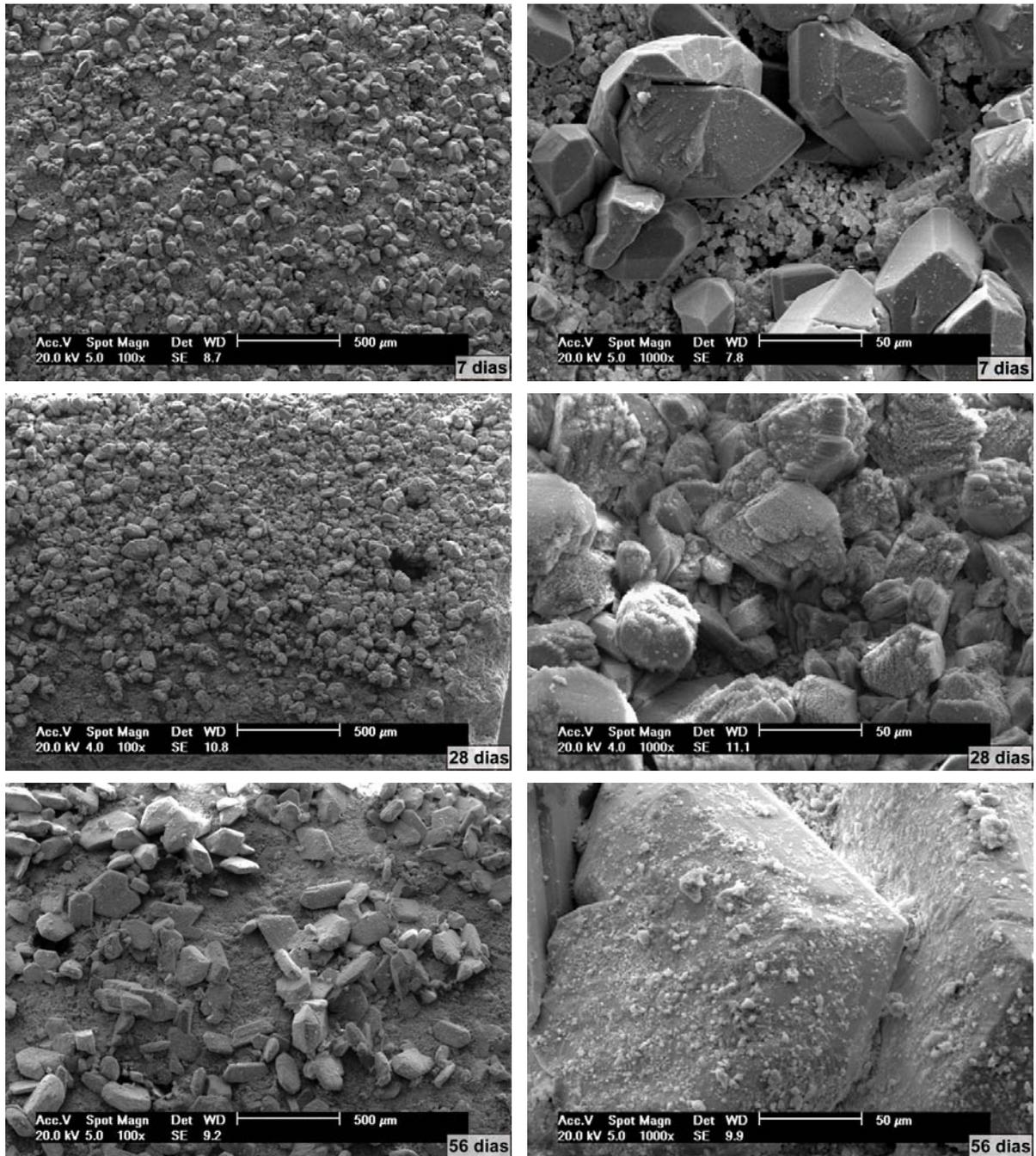


Figura 5.15. Comparativo entre a superfície de alguns tempos de reação em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

Na superfície das amostras dos corpos-de-prova que foram expostos em água saturada com  $\text{CO}_2$  pode-se visualizar que ocorre a precipitação de carbonato de cálcio e que o tamanho dos cristais tende a aumentar ao longo do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ . A observação da presença e avanço das frentes de degradação nos experimentos de degradação realizados, tanto em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido como em água saturada com  $\text{CO}_2$ , indica que o mecanismo de degradação de pastas de cimento em meios ricos em  $\text{CO}_2$  supercrítico segue os modelos propostos por Barlet-Gouédard et al. (2007) e Kutchko et al. (2007).

A Figura 5.16 resume e exemplifica o mecanismo de avanço da frente de degradação em pastas de cimento baseado em um corpo-de-prova que sofreu reação com água saturada com  $\text{CO}_2$  durante 56 dias.

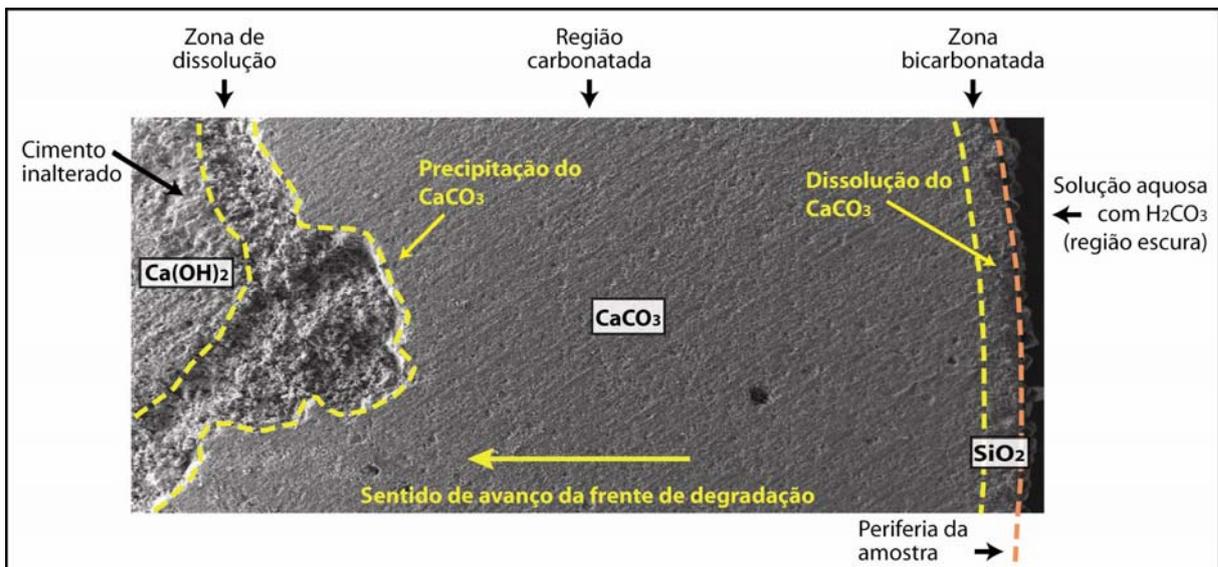


Figura 5.16. Exemplo do mecanismo de avanço da frente de degradação em pastas de cimento quando expostas a meios ricos  $\text{CO}_2$  supercrítico

O mecanismo de avanço da frente de degradação é composto primeiramente pela dissolução do hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) da pasta de cimento original com a formação de uma zona de alta porosidade, conhecida como zona de dissolução. Seguido desta, ocorre a precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) a partir da reação entre os íons de cálcio (reação de dissolução) com os íons de bicarbonato, resultantes da dissolução do ácido carbônico na água, e como resultado ocorre a formação da região carbonatada. Ao final, tem-se a dissolução do carbonato de cálcio, silicato de cálcio hidratado e demais componentes da pasta de cimento com a

formação de uma região composta por sílica porosa amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) na superfície dos corpos-de-prova (Figura 5.17), região nomeada de zona bicarbonatada, a qual foi formada a partir da reação chamada de bicarbonatação. Na Figura 5.17 pode-se verificar a ocorrência de sílica porosa amorfa na superfície de corpos-de-prova que reagiram 84 dias em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e 56 dias em água saturada com  $\text{CO}_2$ , respectivamente.

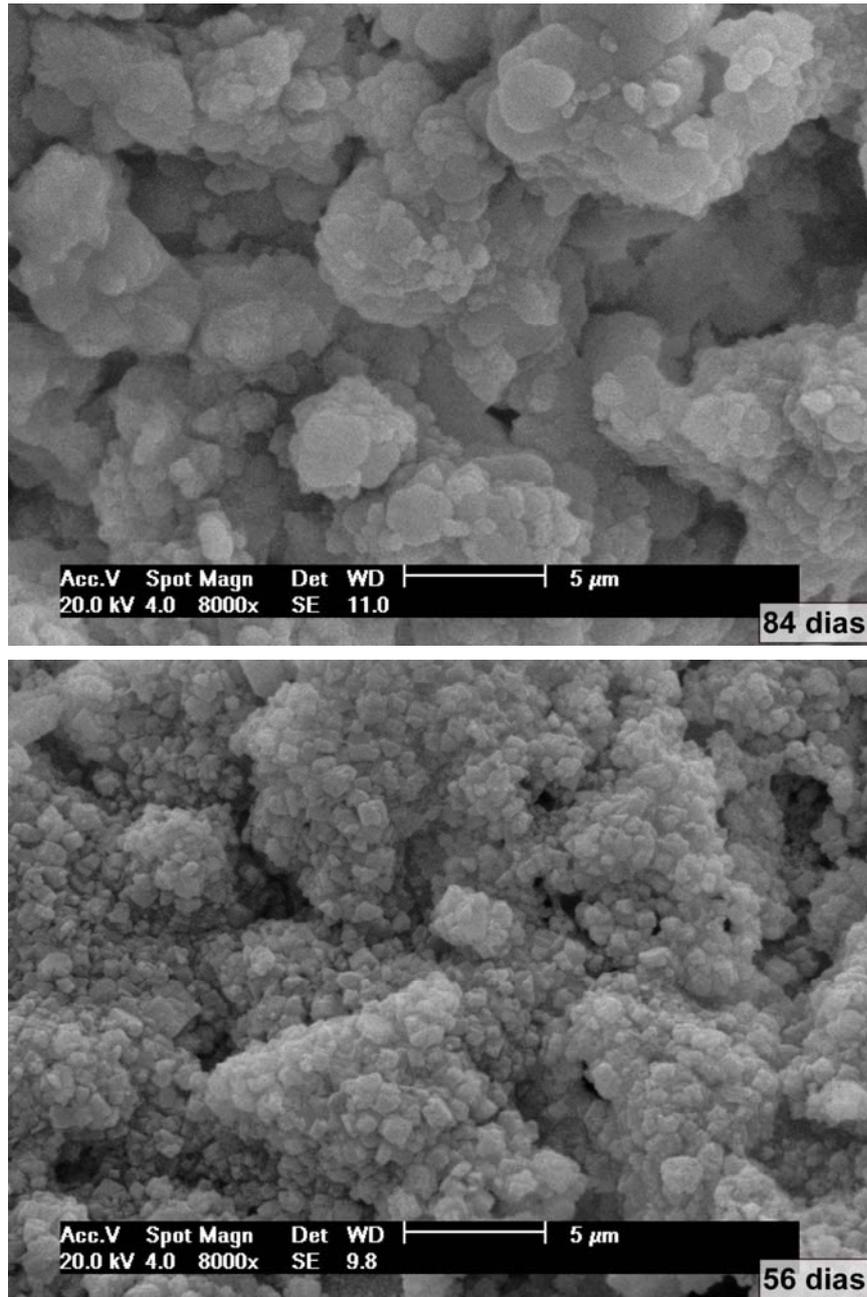


Figura 5.17. Microestrutura evidenciando a presença de sílica amorfa na superfície, indicando a ocorrência do fenômeno de bicarbonatação na superfície de corpos-de-prova de experimentos expostos 84 dias em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e 56 dias em água saturada com  $\text{CO}_2$ , respectivamente.

Os resultados obtidos a partir da caracterização por microscopia indicam que, tanto em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido como em água saturada com CO<sub>2</sub>, o mecanismo de degradação (carbonatação seguida por bicarbonatação) segue os modelos recentemente propostos por Barlet-Gouédard et al. (2007) e Kutchko et al. (2007). A principal diferença que ocorre é na profundidade média de carbonatação dos corpos-de-prova expostos em água saturada com CO<sub>2</sub>, as quais apresentam um valor maior, junto com a ocorrência de precipitados de carbonato de cálcio de maior dimensão na superfície destas.

#### 5.4. Resultados dos Ensaios Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas no núcleo, na região carbonatada e na periferia dos corpos-de-prova conforme pode ser observado na Figura 5.18.

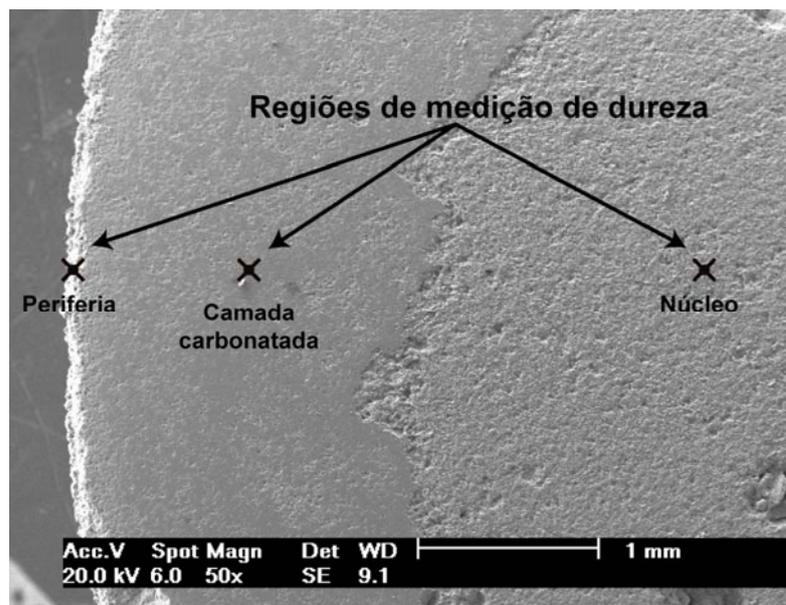


Figura 5.18. Indicação das regiões onde foram realizados os ensaios de microdureza Vickers em cada corpo-de-prova.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 são mostradas as alterações de dureza das amostras de corpos-de-prova que ficaram expostas em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>, respectivamente. A dispersão dos valores na dureza está associada com o fato de que a pasta de cimento é um material que por natureza apresenta relativamente elevada porosidade e baixa uniformidade estrutural.

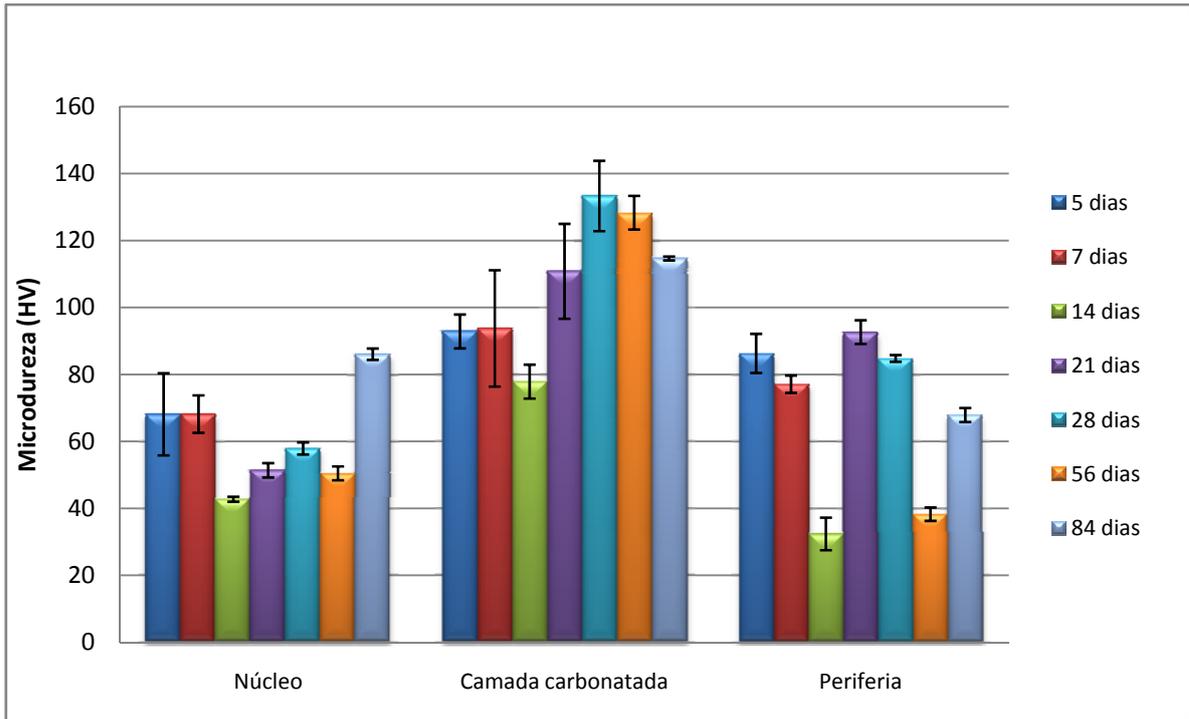


Figura 5.19. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers dos experimentos em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

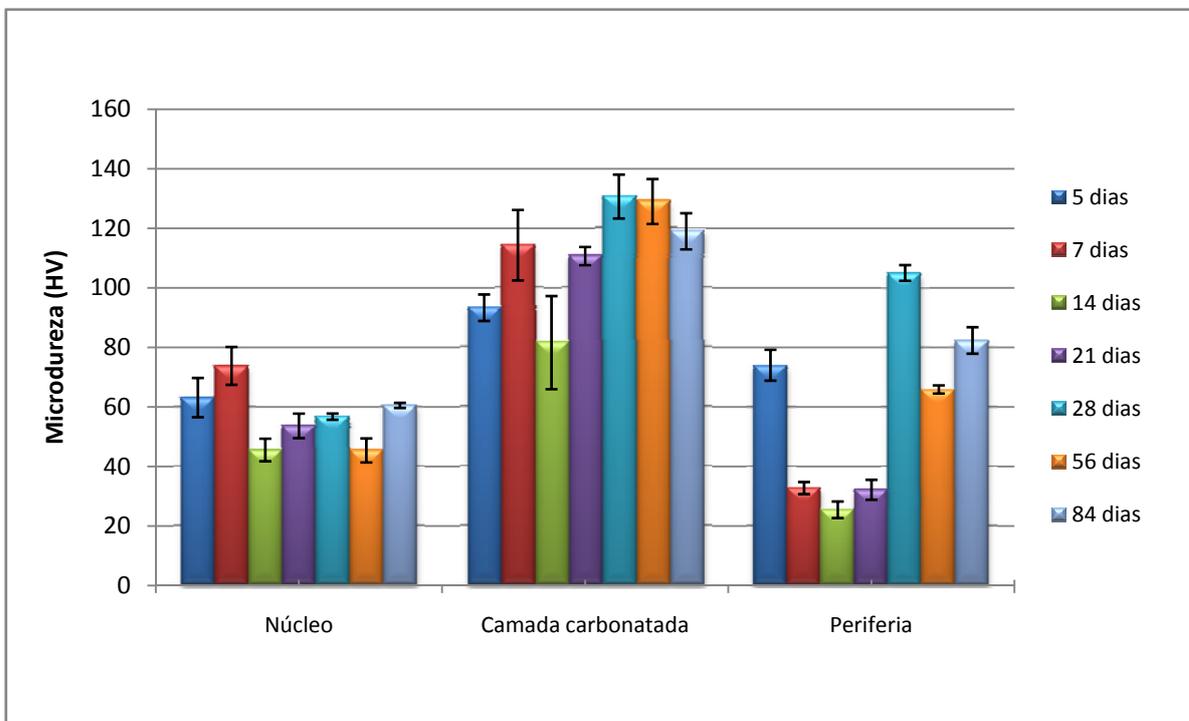


Figura 5.20. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers dos experimentos em água saturada com CO<sub>2</sub>.

Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers são qualitativos, porém indicam que em ambos os meios de degradação ocorre um incremento de dureza na camada carbonatada em relação ao núcleo do corpo-de-prova (pasta de cimento original) e que na periferia ocorre um decremento de dureza em relação à camada carbonatada. Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos por Kutchko et al. (2007) em seus experimentos. O incremento de dureza na camada carbonatada se deve pela precipitação do carbonato de cálcio nos poros da pasta de cimento, que por estar em maior quantidade aumenta a dureza e produz um material mais denso conforme foi observado nos resultados obtidos em microscopia eletrônica de varredura. A redução da dureza na periferia se deve pelo processo de bicarbonatação que consome o carbonato de cálcio e resulta em um material amorfo e poroso.

A Figura 5.21 ilustra a variação percentual de dureza entre o núcleo e a camada carbonatada dos corpos-de-prova em ambos os meios de degradação. Nesta Figura os pontos azuis e vermelhos representam respectivamente a variação percentual de dureza entre as camadas ao longo do tempo dos experimentos em água saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido.

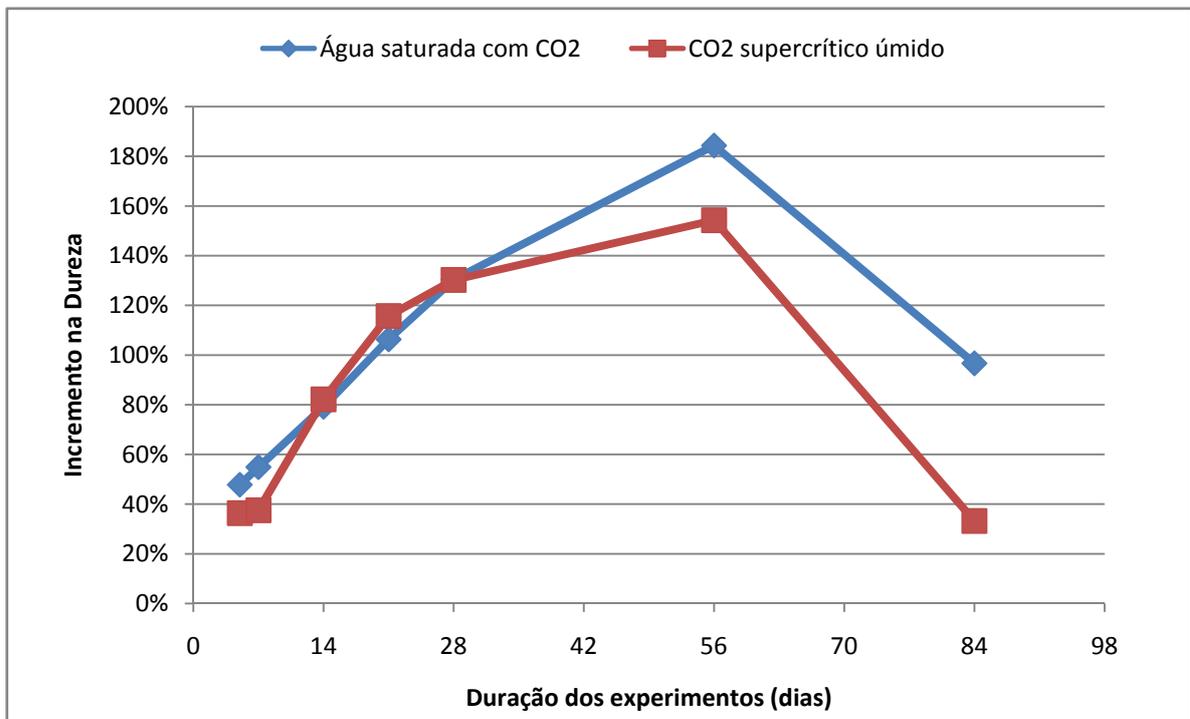


Figura 5.21. Variação percentual de dureza entre o núcleo e a camada carbonatada em ambos meios de degradação.

A variação percentual da dureza entre o núcleo e a camada carbonatada dos corpos-de-prova tende a um incremento nos dois meios de degradação até o tempo de reação de 56 dias por meio da precipitação de carbonato de cálcio nos poros da pasta de cimento. Após isso, esta variação tende a reduzir provavelmente pelo nível de degradação avançado, o qual promove a dissolução do carbonato de cálcio da camada carbonatada.

Observa-se também que os corpos-de-prova expostos à água saturada com CO<sub>2</sub> após 28 dias de reação apresentam uma variação maior na dureza que os experimentos em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, o que significa que estes atingiram valores de dureza maiores.

A ocorrência de uma camada carbonatada de dureza mais elevada nos corpos-de-prova que permaneceram em água saturada com CO<sub>2</sub> pode indicar que houve uma precipitação maior de carbonato de cálcio na mesma, o que significa que pode ocorrer um processo de degradação mais acentuado devido ao fato de que a carbonatação antecede o processo de bicarbonatação que degrada a pasta de cimento. Presume-se também que quanto maior o valor da dureza da camada carbonatada, conseqüentemente esta apresentará um comportamento mais frágil e isto pode implicar em perda das propriedades mecânicas quando submetida à solicitações mecânicas.

## **5.5. Resultados de Resistência à Compressão**

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão de corpos-de-prova em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> podem ser visualizados na Figura 5.22.

Os ensaios de compressão foram realizados em duas etapas: uma após a cura térmica e outra após a reação de degradação com corpos-de-prova que não sofreram degradação, com corpos-de-prova que reagiram com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e com corpos-de-prova que ficaram expostas em água saturada com CO<sub>2</sub>.

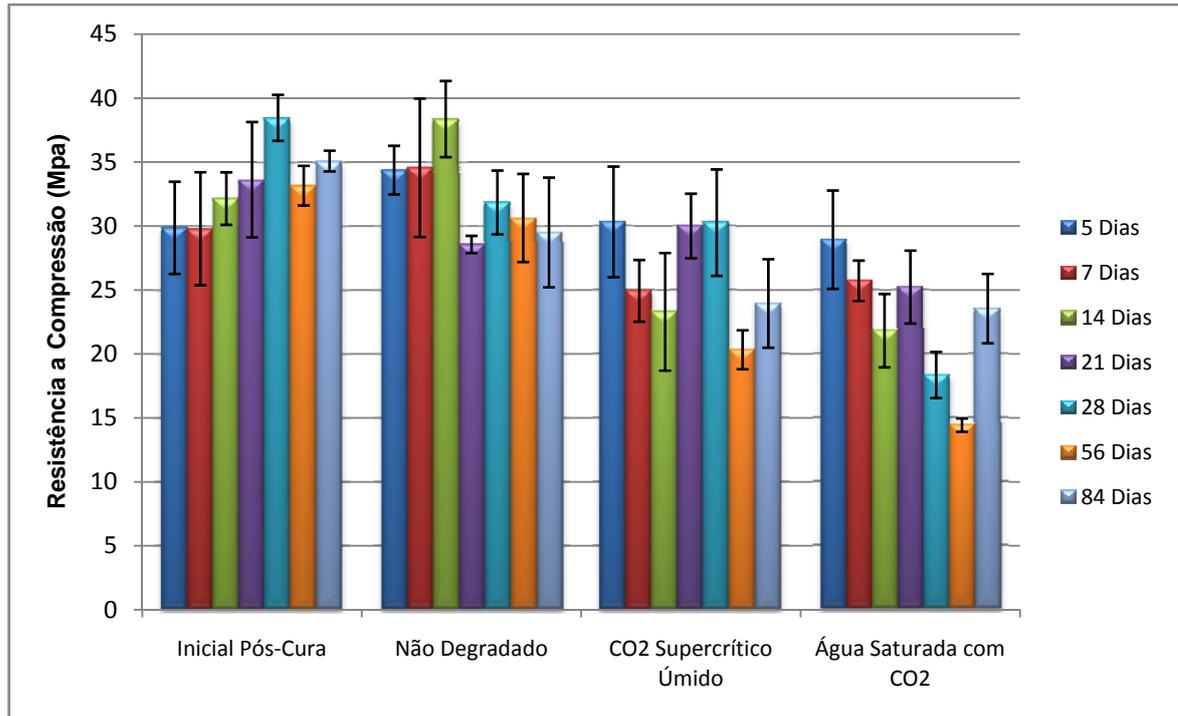


Figura 5.22. Resultado dos ensaios de resistência à compressão ao longo do tempo com corpos-de-prova de pasta de cimento nos dois meios de degradação.

Observa-se que em alguns casos a resistência à compressão tem um aumento no seu valor quando se compara os resultados dos corpos-de-prova da condição de pós-cura que para as que não sofreram degradação. Este comportamento é comum, visto que a resistência à compressão da pasta de cimento tende a aumentar ao longo do tempo em virtude do processo de cura do mesmo.

Por outro lado, quando se comparam os resultados de resistência à compressão dos corpos-de-prova na condição de não degradado com os corpos-de-prova que sofreram reação nos dois meios de degradação, observa-se que na maioria dos tempos de reação ocorre um decremento neste valor.

Uma forma de melhor observar as variações na resistência à compressão é mostrada na Figura 5.23 e esta foi obtida a partir da comparação dos resultados dos ensaios realizados entre os corpos-de-prova de mesma idade que não sofreram degradação e as que sofreram degradação em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (linha vermelha) e água saturada com CO<sub>2</sub> (linha azul) por meio da diferença percentual dos valores de resistência à compressão.

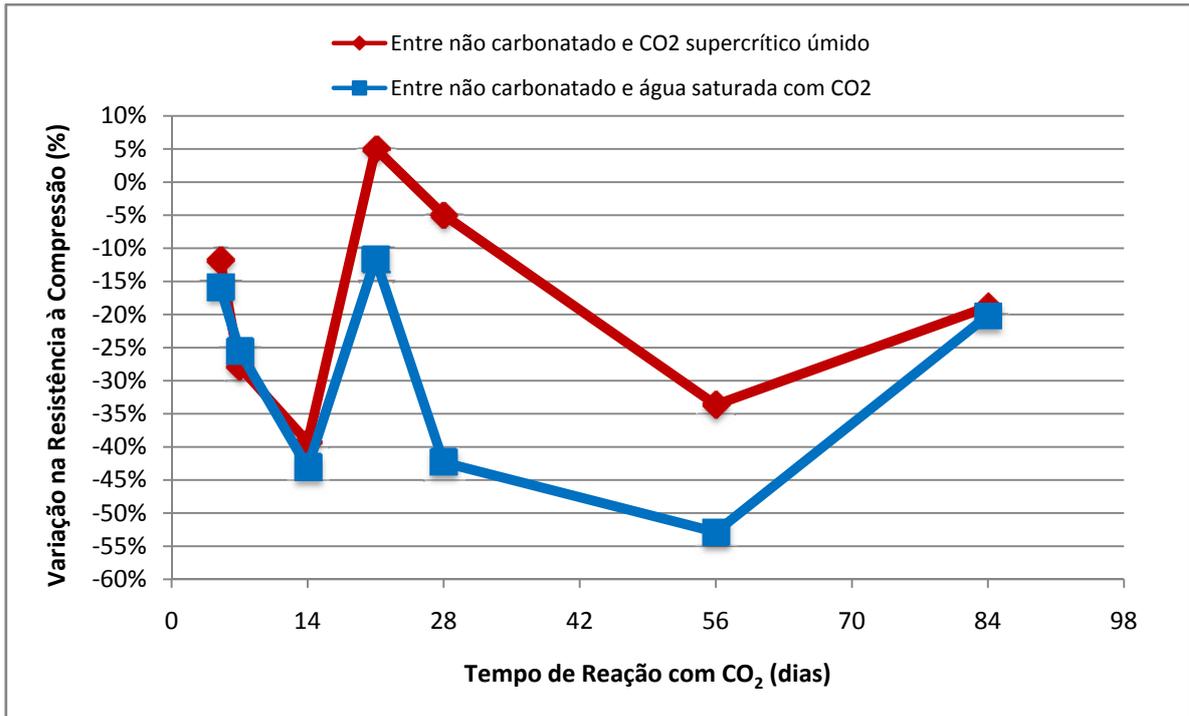


Figura 5.23. Variação percentual da resistência à compressão entre corpos-de-prova não degradados e corpos-de-prova que foram expostos aos dois meios de degradação.

Observa-se na Figura 5.23 que em ambos os meios de degradação existe uma tendência de ocorrer uma redução na resistência à compressão ao longo do tempo. Além disso, os resultados indicam que ocorre uma redução maior de resistência à compressão nos corpos-de-prova que foram expostos ao meio com água saturada com CO<sub>2</sub>.

Também é possível visualizar nas Figuras 5.22 e 5.23 que existe uma variação entre os valores dos resultados dos ensaios de resistência à compressão dos corpos-de-prova que foram expostos aos dois meios de degradação. Desta forma foi realizada uma comparação entre os resultados de resistência à compressão dos corpos-de-prova que reagiram com água saturada com CO<sub>2</sub> em relação aos resultados dos corpos-de-prova que reagiram com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. Tal comparação é ilustrada na Figura 5.24.

Na Figura 5.24 observa-se que nos tempos de 5, 7, 14 e 84 dias de reação de degradação a diferença entre a resistência à compressão dos corpos-de-prova que reagiram nos dois meios de degradação não é tão acentuada. As maiores variações são observadas nos tempos de 21, 28 e 56 dias de reação. Este comportamento

indica que em tempos curtos de reação, o meio de degradação aparenta não promover influência significativa na variação de resistência à compressão. Porém, entre os tempos de 21 e 56 dias de reação, a variação de resistência entre os meios de degradação sugere que o meio com água saturada com  $\text{CO}_2$  promove uma degradação mais acentuada na pasta de cimento, o que implica numa maior perda de resistência à compressão.

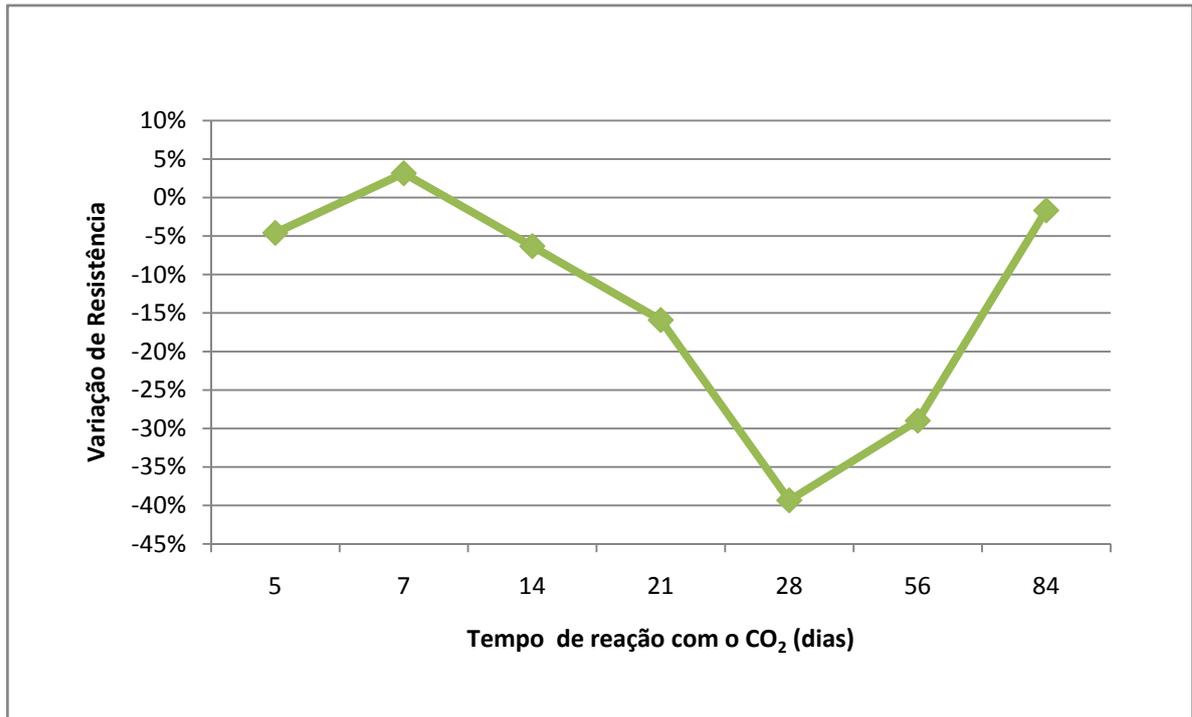


Figura 5.24. Variação da resistência à compressão dos corpos-de-prova expostos em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido em relação aos corpos-de-prova em água saturada com  $\text{CO}_2$ .

Os resultados referentes ao experimento com duração de 84 dias de reação apresentam pouca variação de resistência à compressão em relação aos dois meios, o que pode representar que em longos tempos de reação ocorre a saturação do meio aquoso, como pode ser observado pela estabilização do pH da solução em torno do 6,0 e pela pequena variação na espessura da camada carbonatada ao longo do tempo. Dessa forma, em longos tempos de reação sem renovação de fluido no reator, o processo de degradação torna-se mais lento uma vez que o sistema tende a entrar em regime de equilíbrio químico.

Observou-se durante o ensaio de resistência à compressão que ocorreu o desprendimento e ruptura da camada carbonatada, como ilustra a Figura 5.25. Os

resultados de dureza dos corpos-de-prova indicam que esta camada é mais dura que o núcleo que é composto por pasta de cimento original, ou seja, que não sofreu degradação. Por outro lado, entre a camada carbonatada e o núcleo existe uma zona de alta porosidade (zona de dissolução), a qual foi observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Durante o ensaio de resistência à compressão, a carga é transferida para o corpo-de-prova e como a camada carbonatada é mais frágil que a pasta de cimento original, devido sua elevada dureza, esta fratura-se e desprende-se do núcleo do corpo-de-prova, pois o meio que a une ao corpo-de-prova possui baixa resistência mecânica, devido a sua alta porosidade.

O comportamento apresentado pelos corpos-de-prova durante os ensaios de resistência à compressão indica a possibilidade de ocorrer fraturas na pasta de cimento quando esta sofrer algum tipo de solicitação mecânica no poço como contrações e dilatações devido a gradientes térmicos ou variações de pressão durante o período de injeção. A formação de trincas na camada carbonatada juntamente com o desprendimento desta na zona de dissolução, além de criar novos caminhos preferenciais de migração do  $\text{CO}_2$ , expõe o núcleo da pasta de cimento que não havia sido degradado pelo meio ácido, o que pode acelerar e acentuar o processo de degradação do poço.



Figura 5.25. Corpo-de-prova com 84 dias de reação em água saturada com  $\text{CO}_2$  após o ensaio de resistência à compressão.

Na Figura 5.26 pode-se observar pela variação de cores a ocorrência da camada bicarbonatada na periferia do corpo-de-prova (região mais clara), seguida da camada carbonatada e pasta de cimento original. Esta Figura foi obtida a partir de uma ampliação da Figura 5.25, a qual corresponde a um corpo-de-prova que sofreu reação de degradação em água saturada com  $\text{CO}_2$  durante 84 dias.

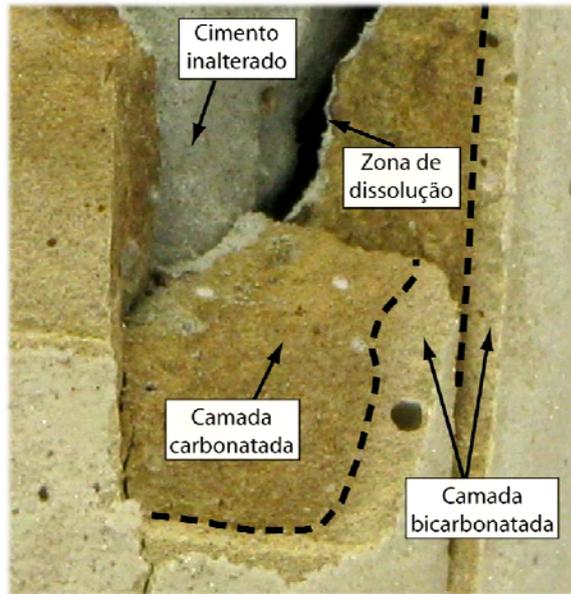


Figura 5.26. Detalhe da fratura do corpo-de-prova de pasta de cimento evidenciando as diferentes regiões que resultam do processo de degradação.

## 6. CONCLUSÕES

O sistema experimental desenvolvido, constituído de reatores, mostrou-se adequado para simular as condições próximas de ambientes de um poço para fins de avaliação da integridade dos materiais do mesmo, visando o armazenamento geológico de carbono. Os metais escolhidos para a fabricação dos vasos de pressão dos reatores, juntamente com os tratamentos superficiais aplicados, resistiram quimicamente aos meios de degradação. A aplicação de filme de nitreto de titânio nas prateleiras de acomodação dos corpos-de-prova e nos conectores de instrumentação produziu resistência à corrosão adequada para a realização dos experimentos.

Os moldes projetados e fabricados para a produção dos corpos-de-prova de pasta de cimento atenderam ao objetivo de produzir corpos-de-prova com as dimensões estabelecidas para a realização dos ensaios de resistência à compressão e degradação.

Em todos os experimentos de degradação realizados, independentemente do meio de reação ( $\text{CO}_2$  supercrítico úmido ou água saturada com  $\text{CO}_2$ ), ocorreu a degradação dos corpos-de-prova conforme os modelos de degradação de pasta de cimento recentemente publicados no meio científico e apresentados na revisão bibliográfica.

A frente de carbonatação avançou de forma irregular em direção ao centro dos corpos-de-prova devido provavelmente à existência de caminhos preferenciais, como porosidades na pasta de cimento. O avanço da frente de carbonatação ocorreu com velocidades maiores nos primeiros dias de reação, a qual tende a diminuir ao longo do tempo. A partir da medição da profundidade de camada de carbonatação, estima-se que enquanto houver reagentes o avanço da frente de carbonatação não cessa

Na superfície dos corpos-de-prova foi possível observar que o meio de degradação promove diferença na precipitação de carbonato de cálcio, o que pode ser utilizado como um indicativo do nível de degradação dos corpos-de-prova de pasta de cimento. Na superfície dos corpos-de-prova também foi possível observar a ocorrência de uma matriz rica em sílica porosa amorfa, o que indica o início do processo de bicarbonatação, que é a etapa final do processo de degradação.

Os ensaios de microdureza Vickers auxiliaram na análise dos resultados, pois a alteração de dureza é um indicativo da quantidade de cálcio da pasta de cimento. O incremento de dureza na camada carbonatada apresenta uma relação com os resultados de resistência à compressão, pois um incremento de dureza nesta camada em relação ao núcleo dos corpos-de-prova de pasta de cimento resultou em uma redução na resistência à compressão. Outra relação observada é com a microestrutura, pois a redução da dureza observada na superfície em relação à camada carbonatada também indicou a ocorrência do processo de bicarbonatação (com a formação de um material mais poroso) na superfície dos corpos-de-prova.

Os ensaios de compressão indicaram que a pasta de cimento apresenta perda de resistência à compressão devido à ocorrência da degradação na presença de  $\text{CO}_2$  supercrítico. A fragilidade da camada carbonatada, devido à sua elevada dureza, associada à baixa resistência mecânica da zona de dissolução pode resultar em trincas e falhas na pasta de cimento, quando esta sofrer solicitações mecânicas no poço. Estas falhas podem agravar ainda mais o problema de degradação pelo fato de que elas podem produzir caminhos preferenciais para o  $\text{CO}_2$  migrar através do poço para a atmosfera.

Os corpos-de-prova submetidos ao meio de degradação de água saturada com  $\text{CO}_2$  apresentaram uma maior profundidade de avanço da camada carbonatada, maior precipitação de carbonato de cálcio na superfície, maior dureza na camada carbonatada e menor resistência à compressão que os corpos-de-prova que foram expostos ao  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido. Embora tenha se observado que meio rico em água promove alterações microestruturais e mecânicas mais expressivas na pasta de cimento, a pasta de cimento apresentou o mesmo mecanismo de degradação em ambos os meios de degradação.

Os resultados experimentais obtidos indicam que o cimento classe G, desenvolvido para aplicação em poços de petróleo, mesmo tendo composição química especial e reserva alcalina maior que os cimentos comuns, não é capaz de impedir que o processo de degradação em meios aquosos ricos em CO<sub>2</sub> supercrítico ocorra. Portanto, é necessário realizar um estudo mais detalhado baseado na alteração da composição química deste cimento para que este resista aos meios de degradação em CO<sub>2</sub> supercrítico e permita que o CO<sub>2</sub> injetado nas formações geológicas, por meio de poços, fique armazenado por escalas de tempo suficientes para promover a mitigação de gases de efeito estufa.

## 7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprimorar a metodologia de preparação de corpos-de-prova para reduzir a ocorrência de porosidades;
- Estudar o comportamento das pastas de cimento com soluções salinas e em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico;
- Estudar a influência da presença de aditivos na resistência à degradação das pastas de cimento;
- Estudar o processo de degradação CO<sub>2</sub> supercrítico nas interfaces cimento/rocha e cimento/aço;
- Ampliar as faixas de pressão e temperatura dos ensaios de degradação, inclusive a temperaturas mais baixas que é o caso mais próximo das condições reais de armazenamento geológico de carbono;
- Usar renovação de fluidos de reação para verificar seu efeito na resistência à degradação da pasta de cimento;
- Desenvolver novos cimentos resistentes a ambientes ricos em CO<sub>2</sub>;
- Realizar estudos de modelagem matemática da difusão do CO<sub>2</sub> em pastas de cimento;
- Realizar estudos com a finalidade de identificar as fases e as transformações de fases do cimento decorrentes do processo de degradação por meio da técnica de difração de raios-X (DRX).

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: Requisitos e métodos de ensaio. NBR 9831. Rio de Janeiro, 2006. 36 p.

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

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.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO<sub>2</sub> geological storage: CO<sub>2</sub> – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change: 2006**, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; 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.

BENTHAM, M.; Kirby, G. CO<sub>2</sub> Storage in Saline Aquifers. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 559-567, 2005.

CAILLY, B; Le Thiez, P.; Egermann, P.; Audibert, A.; Vidal-Gilbert, S; Longaygue, X. Geological Storage of CO<sub>2</sub>: A State-of-the-Art of injection Processes and Technologies. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 517-525, 2005.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. p. 75-85, 2007.

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

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

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

GASDA, S. E; Bachu, S; Celia, M. A. (2004) Spatial Characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**. v. 46, p. 707-720, 2005.

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.

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

HUET, B.; Fuller, R.; Prévost, J.; Scherer, G. Development of a geochemical code to assess cement reactivity in CO<sub>2</sub>/brine mixtures. In: **Int'l Symposium on Site Characterization for CO<sub>2</sub> Geological Storage (CO<sub>2</sub>SC) Lab, Lawrence Berkeley National**: 2006, Berkeley, CA. Proceedings..., 2006.

HUET, B.; Fuller, R.C.; Prévost, J.H. Development of a Coupled Geochemical Transport Code to Simulate Cement Degradation in CO<sub>2</sub> Saturated Brine. In: **8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT8)**: 2006, Trondheim, Norway. Proceedings..., 2006.

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

International Energy Agency (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org/>>. Acesso em: 12 de abril de 2008.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2005.

JACQUEMET, N.; Pironon, J.; Caroli, E. A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage: Application to well cement aging. **Oil Gas Science and Technology**. v. 60, p. 193-206, 2005.

KETZER, J. M. Redução das Emissões de Gases causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, 2006.

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

LAUBACH, S. E.; Marrett, R. A.; Olson, J. E.; Scott, A. R. Characteristics and origins of coal cleat: a review. **Int. J. Coal Geol.** v. 35, p. 175–207, 1998.

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

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

LYONS, W.C. **Standard handbook of petroleum and natural gas engineering**. v.1, Houston, Texas, 1996. 1456p.

MÉDUCIN, F.; Noïk, C.; Rivereau, A.; Hamel, G.; Zanni, H. Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O/Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. **C.R. Acad. Sci Paris**. p. 801-804, 2001.

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

PIRI, M., Prévost, J.H.; Fuller, R.C. Carbon Dioxide Sequestration in Saline Aquifers: Evaporation, Precipitation and Compressibility Effects. In: **4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL: 2005**, Alexandria, VA. Proceedings. 2005.

RIMMELÉ, G. Barlet-Gouédard, V., Olivier Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F. **Cement and Concrete Research**. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids. V. 38, p. 1038–1048, 2008.

SHI, J. Q; Durucan, S. CO<sub>2</sub> Storage in Deep Unminable Coal Seams. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 547-558, 2005.

SHI, J. Q. CO<sub>2</sub> Storage in Caverns and Mines. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 569-571, 2005.

SCHERER, G. W.; Celia, M. A.; Prévost, J-H.; Bachu, S.; Bruant, R.; DUGUID, A.; Fuller, R., Gasda, R. S. E.; Radonjic, M.; Vichit-Vadakan, W. Leakage of CO<sub>2</sub> through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement. In: **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification: 2005**, London. Anais... Ed. Elsevier Science, 2005, v. 2, p. 827–850.

SOLOMON, S. Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – Case Study on the Sleipner Gas Field in Norway. **The Bellona Foundation**, 2006.

STUTZMAN, P. E., Clifton, J. R. Specimen Preparation for Scanning Electron Microscopy. In: **Twenty-first International Conference on Cement Microscopy**: 1999, Las Vegas, Nevada, USA. Proceedings... Las Vegas, Nevada, USA: April 25-29, 1999. p. 10-22.

STUTZMAN, P. E. Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography: Reprinted from Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete. In: **Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete**: 2001, Anna Maria Island, Florida-USA. Proceedings... Anna Maria Island, Florida-USA: 2001, p. 59-72.

SOUZA, Aline Ferreira. **Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento em água de lavagem dos caminhões-betoneira para a produção de concreto**. Florianópolis. 2007. 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

VAN DER MEER, B. Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 527-536, 2005.

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

<<http://www.brasimet.com.br/durotin/benef.asp>>. Acesso em 05/12/08

<<http://www.multiflon.ind.br/>>. Acesso em 17/10/08

<[http://www.chemicalogic.com/download/phase\\_diagram.pdf](http://www.chemicalogic.com/download/phase_diagram.pdf)>. Acesso em 03/02/09

## 9. PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS VINCULADOS A ESTE TRABALHO

- **Avaliação das propriedades mecânicas de pastas de cimento endurecidas de cimento classe G expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico.** 18º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.
- **Degradation of Well Cement by Supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>).** Second International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. Proceedings ACEME 2008, 1- 3 de Outubro de 2008, Roma – Itália.
- **Carbonatação acelerada do cimento de poços de petróleo por CO<sub>2</sub> supercrítico: Uma introdução.** 50º Congresso Brasileiro do Concreto (CBC2008), 04 a 09 de Setembro de 2008, Salvador – Bahia, pp. 126-126. Livro de resumos ISBN 978-85-98576-13-8 – IBRACON 2008.
- **Uma introdução ao mecanismo de degradação de cimentos empregados em poços de petróleo por CO<sub>2</sub> supercrítico.** III Mostra de Pesquisa de Pós Graduação da PUCRS, 11 a 14 de agosto de 2008, Porto Alegre – RS. ISBN: 978-85-7430-783-1.
- **Degradation of Well Cement by supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>).** Foi premiado como melhor poster no “Second international Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering”, 1- 3 Outubro 2008 Roma, Italia.