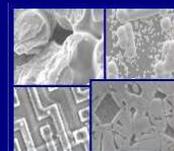




PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE
DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G QUANDO
SUBMETIDA ÀS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO
DE CARBONO**

MARTIMIANO KRUSCIEL DE MORAES
ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

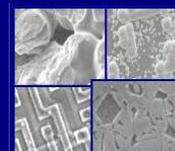
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2012



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

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE
DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G QUANDO
SUBMETIDA ÀS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO
DE CARBONO**

MARTIMIANO KRUSCIEL DE MORAES
ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

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

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

**Porto Alegre
Janeiro, 2012**

*“O insucesso é apenas
uma oportunidade para recomeçar
com mais inteligência”.*

(Henry Ford)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que estiveram comigo em mais esta etapa de minha vida, familiares e amigos, em especial para minha namorada, Ina.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais, Erny e Maria Zely, por me incentivarem e estimularem a dar continuidade a minha vida acadêmica.

À minha namorada Ina, pelo apoio, incentivo e compreensão dedicados em todas as horas. Obrigado por tudo. Agradeço também à Susana e Lecy, muito obrigado.

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

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

Ao centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS pelas análises de TGA, em especial para Prof^ª. Dr^ª Rosane Ligabue, e amigos Vinícius, Léo e Viviane.

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

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

Aos colegas do PROINPO-CEPAC, Eleani Maria da Costa, Jairo O. Andrade, Felipe Dalla Vecchia, Daniel Hastenpflug, Juliane Marcolino, Letícia Guedes e Gregory Paz.

Aos grandes amigos do prédio 30: Sergio Domingos Alegre, José Eduardo, Carlos Alexandre dos Santos, Vanderlei Ochôa e Mozart Macagnan. A ajuda de vocês foi fundamental. Muito Obrigado.

À todos os colegas do CEPAC.

À todos, o meu sincero, MUITO OBRIGADO.



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

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE
DEGRADAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G QUANDO
SUBMETIDA ÀS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO
GEOLÓGICO DE CARBONO**

CANDIDATO: MARTIMIANO KRUSCIEL DE MORAES

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

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

**DR. JAIRO JOSÉ OLIVEIRA ANDRADE - DA FACULDADE DE
ENGENHARIA - PUCRS**

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

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA..... | 4 |
| AGRADECIMENTOS..... | 5 |
| SUMÁRIO | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 10 |
| LISTA DE TABELAS..... | 14 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 15 |
| RESUMO..... | 16 |
| ABSTRACT..... | 17 |
| 1. INTRODUÇÃO | 18 |
| 2. OBJETIVOS | 22 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 22 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 3.1. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO ₂)..... | 23 |
| 3.2. Efeito do CO ₂ na Água | 25 |
| 3.3. Armazenamento Geológico de Carbono | 27 |
| 3.4. Construção de Poços de Petróleo | 29 |
| 3.5. Vazamentos de CO ₂ dos Reservatórios Geológicos | 32 |
| 3.6. Integridade de Poços | 34 |
| 3.6.1. Cimentos Portland Empregados em Poços de Petróleo | 34 |
| 3.6.2. Processo de Hidratação do Cimento Empregado em Poços de Petróleo | 36 |
| 3.6.3. Processo de Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO ₂ | 38 |
| 3.6.4. Influência do Processo de Cura da Pasta de Cimento na Degradação por CO ₂ | 49 |
| 3.6.5. Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento | 53 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 56 |
| 4.1. Preparação dos Corpos de Prova..... | 56 |
| 4.1.1. Preparação da Pasta de Cimento | 56 |
| 4.1.2. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova | 57 |
| 4.1.3. Ajuste Dimensional dos Corpos de Prova..... | 58 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2. Ensaio de Degradação | 59 |
| 4.3. Caracterização dos Corpos de Prova | 61 |
| 4.3.1. Medidas de pH..... | 62 |
| 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 62 |
| 4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)..... | 63 |
| 4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 63 |
| 4.3.5. Microdureza Vickers..... | 64 |
| 4.3.6. Resistência à Compressão | 65 |
| 4.3.7. Medida da Profundidade de Camada Alterada Quimicamente | 66 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 67 |
| 5.1. pH | 67 |
| 5.2. Alterações Estruturais | 69 |
| 5.3. Alterações nas Propriedades Mecânicas | 87 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 94 |
| 7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS | 96 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 97 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Diagrama de fases do CO ₂ . Adaptado de van der Meer (2005). | 24 |
| Figura 3.2. Massa específica do CO ₂ em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu (2000). | 25 |
| Figura 3.3. Solubilidade do CO ₂ em água em função da temperatura e pressão, ■ dados experimentais e ♦ resultados calculados por modelo termodinâmico. Adaptado de Hangx (2005). | 27 |
| Figura 3.4. Possíveis formas de armazenamento geológico de carbono. Fonte: Machado <i>et al.</i> (2009). | 29 |
| Figura 3.5. Processo de cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Gasda <i>et al.</i> (2004). | 30 |
| Figura 3.6. Esquema de perfuração e cimentação de poços. Adaptado de Lécolier <i>et al.</i> (2007). | 32 |
| Figura 3.7. Possíveis formas de vazamento de CO ₂ na região do poço. Adaptado de Gasda <i>et al.</i> (2004). | 33 |
| Figura 3.8. Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland. Adaptado de Nelson (1990). | 36 |
| Figura 3.9. Condições de formação dos diferentes silicatos de cálcio formados na hidratação do cimento. Adaptado de Nelson (1990). | 37 |
| Figura 3.10. Principais produtos gerados do processo de hidratação do cimento classe H. Adaptado de Kutchko <i>et al.</i> (2007). | 38 |
| Figura 3.11. Alterações microestruturais na pasta de cimento classe G após reações com CO ₂ . Fonte: Dalla Vecchia (2009). | 39 |
| Figura 3.12. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas – EUA, espessura do anel de pasta de cimento de aproximadamente 50 mm. Adaptado de Carey <i>et al.</i> (2007). | 41 |
| Figura 3.13. Análise de Raios-X realizada em amostras de cimento classe G antes e após exposição ao CO ₂ . Adaptado de Rimmelé <i>et al.</i> (2008) | 43 |
| Figura 3.14. Termogramas evidenciando diferenças entre cimentos classe G e Sistema A, antes (a) e após (b) reação com CO ₂ . Adaptado de Santra e Sweatman (2011). | 48 |

- Figura 3.15. Efeito das condições de cura no processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO₂. Fonte: Kutchko *et al.* (2007).50
- Figura 3.16. Perfis longitudinais e transversais dos corpos de prova curados a 60 °C e a pressão atmosférica após serem submetidos as condições de degradação em presença de CO₂. Fontes: (a) (b) e (c) Moraes (2011) e (d) Dalla Vecchia (2009).....51
- Figura 3.17. Perfis longitudinais de degradação em presença de CO₂ dos corpos de prova de pasta de cimento curados a 90 °C e 20,7 MPa por 72 h. Adaptado de Barlet-Gouédard (2006).51
- Figura 3.18. Difractogramas de Raios-X da pasta de cimento classe G exposta durante um ano a solução salina de 0,35 molar de NaCl, curadas por 30 dias em condições diferentes: (a) a 20 °C e 0,1 MPa e (b) a 80 °C 7 MPa. Fonte: Le Saoût *et al.* (2006).52
- Figura 3.19. Resultados de resistência à compressão da pasta de cimento classe G ao longo do tempo de exposição ao CO₂ supercrítico. Fontes: Barlet-Gouédard *et al.* (2007) (a), Lécolier *et al.* (2007) (b) e Dalla Vecchia (2009) (c).....55
- Figura 4.1. Modelo do molde (a) e corpo de prova semi-acabado (b).....57
- Figura 4.2. Regiões seccionadas (a) e corpos de prova finalizados (b).58
- Figura 4.3. Fotografia da serra de corte com disco diamantado.58
- Figura 4.4. Distribuição dos corpos de prova no interior do vaso de pressão.60
- Figura 4.5. Regiões nas quais foram empregadas as técnicas de caracterização, (a) MEV e Microdureza Vickers e (b) DRX e TGA.61
- Figura 4.6. Microdurômetro empregado nos ensaios de microdureza Vickers.....65
- Figura 4.7. Máquina utilizada nos ensaios de resistência à compressão.66
- Figura 4.8. Fotografia da seção transversal de um corpo de prova submetido aos ensaios de degradação (21 dias, 90 °C e 15 MPa em água saturada com CO₂).66
- Figura 5.1. Medidas de pH realizadas ao longo das etapas dos experimentos de degradação, medido a temperatura ambiente e pressão atmosférica....67

- Figura 5.2. Valor do pH calculado pelo modelo de Duan, considerando o sistema saturado com CO₂ e carbonato de cálcio a 15 MPa em função da temperatura.....68
- Figura 5.3. Comparativo entre superfície externa dos corpos de prova reagidos e não reagido com CO₂.....69
- Figura 5.4. Seções longitudinais dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas, em água saturada com CO₂.69
- Figura 5.5. Seções longitudinais dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas, em CO₂ supercrítico úmido.....70
- Figura 5.6. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas em água saturada com CO₂ (a, c, e, g) e respectivas ampliações (b, d, f, h).....71
- Figura 5.7. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas em CO₂ supercrítico úmido (a, c, e, g) e respectivas ampliações (b, d, f, h).....72
- Figura 5.8. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostas a água saturada com CO₂ sob temperatura de 50 °C (a, c, e) e análises de EDS (b, d, f).....73
- Figura 5.9. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostas a água saturada com CO₂ sob temperatura de 90 °C (a, c, e) e análises de EDS (b, d, f).....74
- Figura 5.10. Seções transversais evidenciando (a) a precipitação de carbonato de cálcio (camada carbonatada) e camada bicarbonatada e (b) zona de dissolução.75
- Figura 5.11. Difratogramas da pasta de cimento inalterado (Original) e das camadas alteradas quimicamente dos corpos de prova expostos a 70 °C e 90 °C em água saturada com CO₂ por 21 dias.75
- Figura 5.12. Difratogramas da pasta de cimento inalterada (Original) e do núcleo íntegro das amostras expostas a água saturada com CO₂ por 21 dias a 150 °C.77
- Figura 5.13. Difratogramas do núcleo e da camada alterada quimicamente das amostras expostas por 21 dias a 150 °C.....78
- Figura 5.14. Termograma da pasta de cimento não reagida com CO₂.79

| | |
|---|----|
| Figura 5.15. Termogramas das camadas das amostras expostas aos ensaios de degradação em HS (a – 50 °C, c – 70 °C, e – 90 °C) e em CSC (b – 50 °C, d – 70 °C, f – 90 °C). | 80 |
| Figura 5.16. Termograma da amostra do núcleo do corpo de prova exposto à 150 °C em água saturada com CO ₂ | 81 |
| Figura 5.17. Termogramas das camadas degradadas dos corpos dos ensaios conduzidos a 150 °C, (a) em água saturada com CO ₂ e (b) CO ₂ supercrítico úmido. | 82 |
| Figura 5.18. Profundidade da camada degradada em função da temperatura. | 83 |
| Figura 5.19. Profundidade da camada modificada quimicamente dos corpos de prova expostos à água saturada com CO ₂ em função da raiz quadrada do tempo. | 84 |
| Figura 5.20. Profundidade da camada modificada quimicamente dos corpos de prova expostos ao CO ₂ supercrítico úmido em função da raiz quadrada do tempo. | 85 |
| Figura 5.21. Comparativo da profundidade degradada entre corpos de prova reagidos a 50 °C em água saturada com CO ₂ | 86 |
| Figura 5.22. Comparativo da profundidade degradada entre corpos de prova reagidos a 90 °C em água saturada com CO ₂ | 87 |
| Figura 5.23. Resistência à compressão em função do meio e da temperatura. Pressão: 15 MPa. Tempo: 21 dias. | 89 |
| Figura 5.24. Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos experimentos conduzidos a 50 °C e 15 MPa ao longo do tempo. | 90 |
| Figura 5.25. Resultados dos ensaios de resistência à compressão dos experimentos conduzidos a 90 °C e 15 MPa ao longo do tempo. | 91 |
| Figura 5.26. Corpo de prova submetido ao ensaio de resistência à compressão (a) e detalhe do desprendimento da camada degradada (b). | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1. Resumo dos experimentos realizados por outros autores. Adaptado de Zhag e Bachu (2011). * relação água/cimento.** diâmetro x altura..... | 46 |
| Tabela 4.1. Quantidade de ensaios de degradação realizados para as diferentes condições avaliadas..... | 60 |
| Tabela 5.1. Profundidade da camada alterada quimicamente para diferentes condições experimentais..... | 82 |
| Tabela 5.2. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers (HV/0,1)..... | 87 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------------|--|
| A | Aragonita |
| API | Instituto Americano do Petróleo |
| C Cc | Calcita |
| CCS | Captura e Armazenamento de Carbono |
| C ₂ S | Silicato Dicálcico ou belita |
| C ₃ A | Aluminato Tricálcico ou celita |
| C ₄ AF | Ferro Aluminato tetracálcio ou ferrita |
| C ₃ S | Silicato Tricálcico ou alita |
| CEMM | Centro de Microscopia e Microanálises |
| CEPAC | Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono |
| CPP | Cimento Portland para Poços Petrolíferos |
| CPVC | Policloreto de vinila clorado |
| CSC | CO ₂ Supercrítico Úmido |
| C-S-H | Silicato de Cálcio Hidratado |
| DTG | Análise Termogravimétrica Derivada |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersa |
| HS | Água Saturada com CO ₂ |
| IPCC | Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima |
| IEA | Agência Internacional de Energia |
| ECBM | Recuperação Avançada de Metano em Camadas de Carvão |
| EOR | Recuperação Avançada de Óleo |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| P | Portlandita |
| ppm | Partes por milhão |
| rpm | Rotações por minuto |
| SCRC | Cimento Resistente ao CO ₂ Schlumberger |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| α-C ₂ SH | Silicato Dicálcico Hidratado |

RESUMO

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Influência da Temperatura no Processo de Degradação da Pasta de Cimento Classe G Quando Submetida às Condições de Armazenamento Geológico de Carbono**. Porto Alegre. 2011. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A captura e armazenamento de carbono em formações geológicas é uma tecnologia promissora para mitigação das emissões do principal gás de efeito estufa, o CO₂. Contudo, sua aplicação envolve manter a integridade dos materiais empregados nos poços de injeção para evitar vazamento de CO₂. Neste contexto, este trabalho propõe-se a investigar a integridade da pasta de cimento em presença do CO₂ quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono, visando compreender os mecanismos envolvidos no processo de degradação do cimento em função da temperatura. Para tal, pastas endurecidas de cimento classe G foram submetidas a testes de degradação em dois meios reacionais, CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, a 50 °C, 70 °C, 90 °C e 150 °C e 15 MPa. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microdureza Vickers e de resistência à compressão foram utilizadas para avaliar o efeito da degradação na estrutura e propriedades mecânicas da pasta de cimento. Os resultados obtidos indicam que a profundidade da camada degradada pode ser representada por uma função logarítmica em função da temperatura para ambos os meios reacionais. Para uma mesma temperatura, não foram observadas diferenças significativas entre as profundidades de camada degradada entre os dois meios reacionais. Contudo, o meio aquoso saturado com CO₂ mostrou-se mais agressivo para a pasta de cimento. A profundidade de camada degradada da pasta de cimento variou linearmente com a raiz quadrada do tempo, indicando que o processo foi dominado por difusão em ambos os meios reacionais. Observou-se que o aumento da temperatura e do tempo de exposição da pasta de cimento a meios contendo CO₂ promove um decréscimo mais significativo na resistência à compressão.

Palavras-Chaves: Integridade de poços, cimento classe G, armazenamento geológico de CO₂, CO₂ supercrítico.

ABSTRACT

MORAES, Martimiano Krusciel de. **Influence of Temperature in the Process of Degradation of Class G Cement When Submitted to the Conditions of Carbon Geological Storage.** Porto Alegre. 2011. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The carbon capture and storage in geological formations is a promising technology for mitigating emissions of principal greenhouse gas, CO₂. However, its application involves maintaining the integrity of the materials used in injection wells to prevent leakage of CO₂. In this context, this work proposes to investigate the integrity of the cement paste in the presence of CO₂ when subjected to conditions of geological storage of carbon in order to understand the mechanisms involved in the degradation of well cement paste as a function of temperature. For that, the hardened cement paste class G were submitted to two different degradation media, wet supercritical CO₂ and water saturated with CO₂ at 50 °C, 70 °C, 90 °C and 150 °C and 15 MPa. Scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), thermo gravimetric analysis (TGA), Vickers microhardness and compressive strength were used to evaluate the effect of degradation on the structure and mechanical properties of cement paste. The results obtained indicate that the depth of the degraded surface layer can be represented by a logarithmic function of temperature for both reaction media. For a given temperature, there were no significant differences between the depths of degraded surface layer between two reaction media. However, the aqueous solution saturated with CO₂ was more aggressive for the cement paste. The depth of the degraded surface layer of cement paste varied linearly with the square root of time, indicating that the process was dominated by diffusion in both reaction media. It was observed that the increasing on temperature and on time of cement paste exposure in environments containing CO₂ promote a more significant decrease in compressive strength.

Key-words: supercritical CO₂, class G cement, carbon geological storage, wellbore integrity.

1. INTRODUÇÃO

O considerável incremento das atividades industriais elevou significativamente a demanda por energia. Este fato vem sendo observado desde a Revolução Industrial, que na época substituiu o trabalho artesanal pelo emprego de máquinas a vapor, com o objetivo de aumentar a produtividade. Atualmente, mesmo com a evolução das máquinas e da tecnologia, a energia consumida em todo 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 e Lokhorst, 2005). Como consequência do consumo exagerado de combustíveis fósseis, tem se observado um incremento expressivo na emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, entre os quais se destacam o dióxido de carbono (CO₂), metano, óxidos nitroso, entre outros, contribuindo assim para o agravamento do efeito estufa, e por consequência o aquecimento global (Ketzer, 2006).

Nos últimos anos, verificou-se uma crescente preocupação mundial relacionada às mudanças climáticas e ao aquecimento global, ambos intimamente relacionados com as emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, sobretudo o CO₂. Dentre as mudanças ocorridas no clima e amplamente relatadas recentemente, destacam-se o aumento do nível médio dos mares, fenômenos de desertificação e calamidades naturais (enchentes, furacões, ciclones) e acréscimos de temperatura, entre outros (Gasda *et al.*, 2004).

De acordo com os dados do IPCC (2005), a concentração global de dióxido de carbono se elevou de 280 ppm, estimados em uma época pré industrial, para 379 ppm em 2005. Este acréscimo excedeu a faixa natural dos últimos 650.000 anos, que variou de 180 a 330 ppm, sendo que de 1995 a 2005 se elevou a uma taxa de

1,9 ppm/ano. Atualmente o nível de emissões anuais de CO₂ encontra-se em torno de 30 bilhões de toneladas (Gt) (IEA, 2011).

Por ser praticamente impossível alterar a matriz energética mundial em curto prazo, a aplicação de tecnologias para mitigação de gases de efeito estufa é frequentemente citada como uma resposta positiva, em médio prazo, ao aquecimento global. Dentre as alternativas de minimizar a concentração do gás carbônico na atmosfera, destaca-se a tecnologia de armazenamento geológico de carbono (Cailly *et al.*, 2005).

A tecnologia de armazenamento geológico de carbono consiste basicamente na captura e separação do CO₂ nas fontes emissoras estacionárias 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, nos quais as temperaturas e pressões são elevadas e variáveis. Existem ainda outras formações rochosas, além dos reservatórios de óleo e gás, com grande potencial para armazenamento, destacando-se os aquíferos salinos e camadas de carvão profundas (Cunha e Santarosa, 2006; Gozalpour *et al.*, 2005).

A prática de injeção de CO₂ em campos de óleo e gás e em camadas de carvão traz vantagens econômicas e vem sendo utilizada pela indústria há anos (Cunha e Santarosa, 2006). Com esta técnica se pode realizar a recuperação avançada de óleo e gás dos reservatórios e extrair metano adsorvido nas camadas de carvão (Ketzer, 2006). Contudo, estas operações não eram realizadas com o objetivo de armazenamento por longos períodos de tempo e, apenas no início dos anos 90, se iniciaram estudos de forma teórica e práticos relacionados à captura e armazenamento de carbono (Wildenborg e Lokhorst, 2005).

Entretanto, para ser adequadamente empregada e atingir os objetivos desejados referentes à mitigação dos gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa (CO₂, sobretudo), esta tecnologia necessita ser bem estudada e conhecida. Assim, um dos principais aspectos relacionados à segurança do emprego desta técnica é a resistência à degradação dos materiais empregados na construção dos poços de exploração de hidrocarbonetos e futuramente armazenamento

geológico de CO₂. Entre esses materiais, a pasta de cimento utilizada no isolamento do poço entre o tubo de aço de revestimento e a perfuração nas formações rochosas deve assegurar a integridade estrutural do poço e das formações durante a exploração dos hidrocarbonetos, a injeção do CO₂ e armazenamento por longos períodos de tempo (Cailly *et al.*, 2005). Além do isolamento, a pasta de cimento também é utilizada na operação de abandono de um poço quando este é lacrado com um plugue que deve ser resistente também à degradação. Este procedimento é conhecido como tamponamento (Duguid *et al.*, 2005).

Sabe-se que a pasta de cimento empregada em poços é quimicamente instável em ambientes ricos em CO₂ devido à reação de alguns de seus componentes com o ácido carbônico, tendendo a degradá-la rapidamente (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007). A formação do ácido carbônico ocorre quando o CO₂ 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 cimentos especiais para poços 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 ao qual o material é exposto.

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo realizadas a fim de compreender o comportamento da pasta de cimento quando submetida às condições de poços petrolíferos ou injetores de CO₂. Os estudos contemplam principalmente, o comportamento da pasta de cimento ao longo do tempo, em uma determinada condição de pressão e temperatura, em água ou solução salina e na presença de CO₂, condições estas que diferem de autor para autor (Barlet-Gouédard *et al.*, 2006, 2007, 2008; Dalla Vecchia, 2009; Duguid *et al.*, 2005, 2009, 2010; Kutcko *et al.*, 2007, 2008; Laudet *et al.*, 2011). Entretanto, como não há uma metodologia padronizada para avaliar a degradação da pasta de cimento em presença de CO₂, a diversidade de estudos realizados em condições experimentais diferentes conduz a outro desafio, o qual é o cruzamento dos dados obtidos e o consequente isolamento da influência de cada variável no processo de degradação.

Dentre as variáveis que influenciam no processo de degradação da pasta de cimento destacam-se a temperatura e a pressão, sendo que as mesmas variam com a profundidade do poço. Em condições de armazenamento geológico de carbono, a temperatura pode atingir até 175 °C e a pressão até 70 MPa (van der Meer, 2005).

Neste contexto, este trabalho propõe-se a investigar a integridade da pasta de cimento quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono, visando compreender os mecanismos envolvidos no processo de degradação por CO₂ supercrítico, em diferentes temperaturas. A partir disto, fornecer dados relevantes para o desenvolvimento de novos materiais que sejam mais resistentes à degradação, o que possibilitará que o armazenamento geológico seja uma alternativa viável e segura, contribuindo assim, de fato, para a redução dos problemas relacionados ao aquecimento global.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura no processo de degradação de pastas endurecidas de cimento classe G empregadas na cimentação e abandono de poços de petróleo, quanto a sua integridade frente ao ataque por CO₂ supercrítico na presença de água.

2.1. Objetivos Específicos

- Investigar a influência das temperaturas de 50 °C, 70 °C, 90 °C e 150 °C no processo de degradação da pasta de cimento, quando submetida a diferentes meios de degradação (CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂), simulando a pressão de poços com profundidade de aproximadamente 1500 m (15 MPa);
- Analisar a evolução do processo de degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento, quando submetida às temperaturas de 50 °C e 90 °C e pressão de 15 MPa, ao longo do tempo (7, 14, 21 e 56 dias), com a finalidade de verificar se o processo de degradação da pasta de cimento é regido ou não pela difusão do CO₂;
- Caracterizar as alterações microestruturais da pasta de cimento, após os ensaios de degradação, por meio de medidas de pH, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e difração de Raios-X (DRX);
- Avaliar alterações nas propriedades mecânicas de resistência à compressão e microdureza Vickers da pasta de cimento endurecida na presença de CO₂ supercrítico e água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura abordando conteúdos e temas fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, incluindo conceitos sobre armazenamento geológico de carbono até integridade dos materiais utilizados na construção de poços para este fim, principalmente da pasta de cimento.

3.1. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás presente na atmosfera terrestre e desempenha um papel vital no meio ambiente, sendo um componente fundamental para o ciclo de vida de plantas e animais como, por exemplo, a fotossíntese. Contudo, a alta concentração de CO₂ na atmosfera, proveniente das atividades industriais, como a produção de energia elétrica em plantas termoeletricas, a fabricação de cimento, refinarias ou de fontes naturais, como atividade vulcânica, entre outras, pode torná-lo perigoso (IPCC, 2005).

Semelhante a qualquer outro material, o gás carbônico altera suas propriedades físicas em função da variação das condições de pressão e temperatura.

Nas condições normais de temperatura e pressão o CO₂ é um gás e em baixas temperaturas o CO₂ é sólido, popularmente conhecido como gelo seco. Seu estado físico varia conforme mostrado na Figura 3.1.

Algumas características merecem destaque como, por exemplo, se durante o aquecimento, a pressão for menor que 0,52 MPa o sólido irá sublimar. Na faixa de temperatura entre -56,4 °C e 31,1 °C (entre a temperatura do ponto triplo e crítico), o

CO₂ pode se transformar de vapor para líquido pela sua compressão até a pressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido.

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

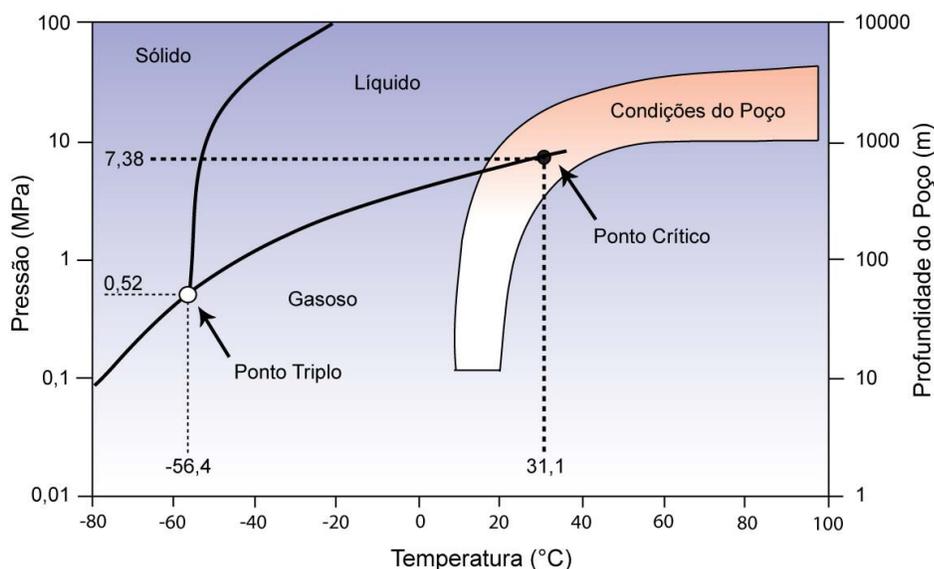


Figura 3.1. Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de van der Meer (2005).

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

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

condições comuns de poços – temperatura e pressão superiores a 30 °C e 8 MPa, respectivamente – a massa específica do CO₂ pode variar entre 600 e 800 kg/m³, conforme a Figura 3.2 (Bachu, 2000; Ketzer, 2006).

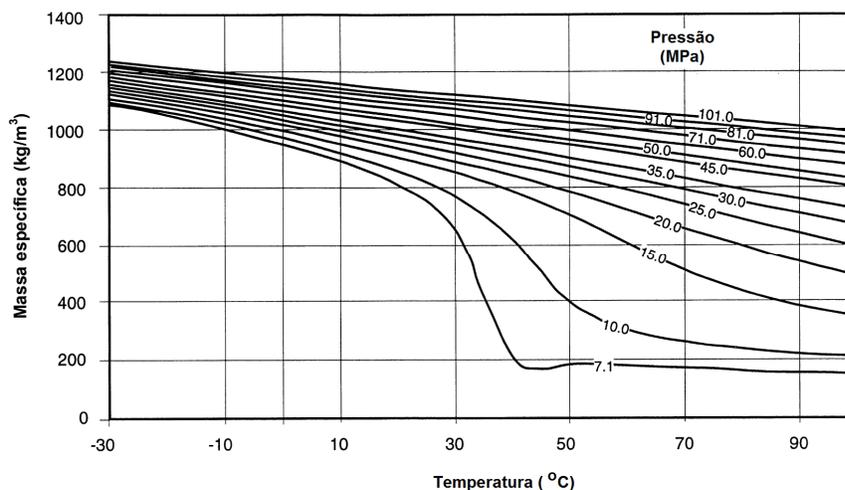


Figura 3.2. Massa específica do CO₂ em função da temperatura e pressão. Adaptado de Bachu (2000).

Ainda segundo van der Meer (2005), a temperatura e a pressão de um reservatório variam de acordo com um gradiente médio de 30 °C/km e de 10 MPa/km, respectivamente. Dessa forma, o estado físico do CO₂ armazenado em formações geológicas, tema que será abordado posteriormente, dependerá da profundidade do reservatório. A profundidade média dos reservatórios no mundo é de aproximadamente 1500 m e cerca de 80 % destes reservatórios estão em profundidades maiores que 800 m. Nesta situação, considerando o armazenamento geológico, o CO₂ se encontra em estado supercrítico. Acima desta profundidade está em estado gasoso e dessa forma sua massa específica é baixa para que seja possível armazená-lo em grandes quantidades, tornando a operação economicamente inviável (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; van der Meer, 2005).

3.2. Efeito do CO₂ na Água

As formações rochosas não são compostas apenas de minerais. Em geral, sobretudo nas rochas reservatórios que possuem alta porosidade e permeabilidade,

são inundadas por água, denominadas de aquíferos. Dessa forma, uma vez injetado o CO₂ em um reservatório, ele será dissolvido pela água de formação.

A quantidade de CO₂ dissolvido nos líquidos depende de algumas condições, como temperatura, pressão e salinidade, sendo que este processo tende a alterar significativamente o meio no qual ocorre essa dissolução, sobretudo referente à redução do pH. Esse fenômeno promove a formação do ácido carbônico (H₂CO₃), o qual se dissocia em íons H⁺ e bicarbonato (HCO₃⁻) reduzindo o pH do sistema, sendo que os íons bicarbonato podem ainda se dissociar, formando mais íons H⁺ e íons carbonato (CO₃²⁻), reduzindo ainda mais o pH (IPCC, 2005; Kutcho *et al*, 2007). Estas reações estão descritas abaixo (Equações 3.1 a 3.4).



Segundo van der Meer (2005), a solubilidade do CO₂ na água aumenta com a pressão e diminui com a temperatura do meio, como pode ser observado na Figura 3.3. De acordo com as equações anteriores, a quantidade de CO₂ dissolvido na água de formação exerce grande influência no equilíbrio do sistema, alterando a concentração dos íons envolvidos no processo de dissolução, e conseqüentemente o pH.

Assim, uma vez injetado, o CO₂ é capaz de reagir com o meio geológico em diferentes aspectos, desde reações com as rochas da formação até degradação de materiais empregados na construção de poços, o que será abordado posteriormente.

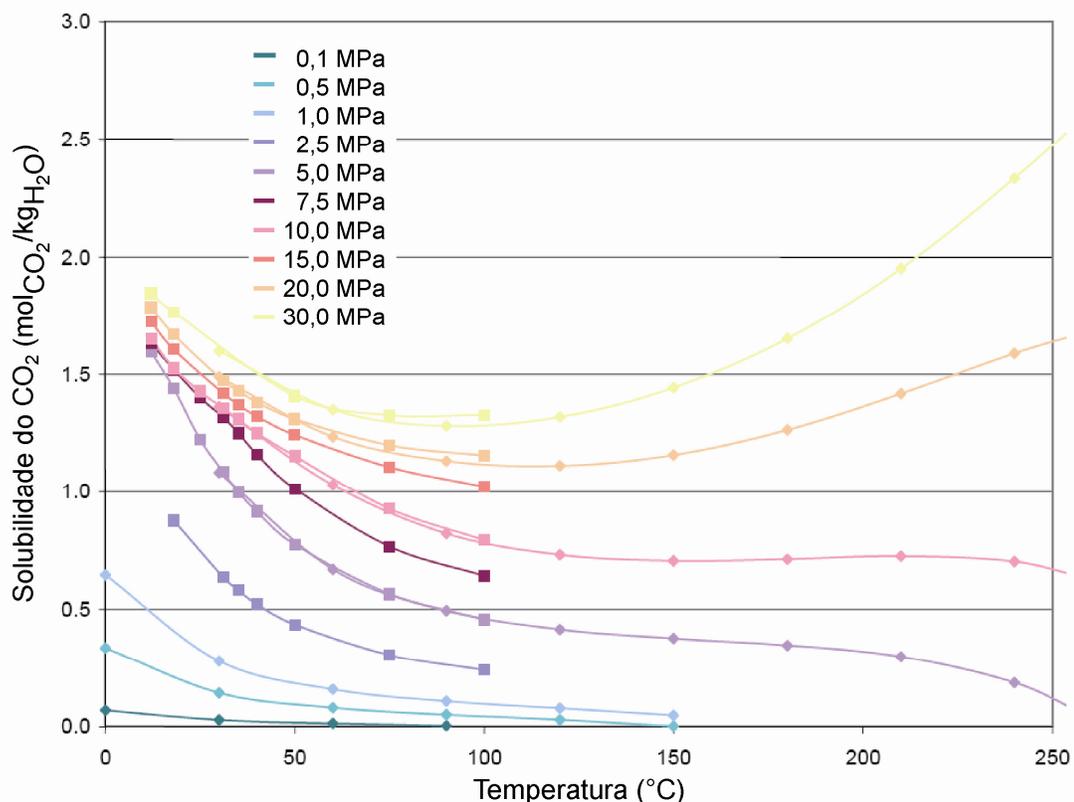


Figura 3.3. Solubilidade do CO₂ em água em função da temperatura e pressão, ■ dados experimentais e ◆ resultados calculados por modelo termodinâmico. Adaptado de Hangx (2005).

3.3. Armazenamento Geológico de Carbono

Como foi mencionado anteriormente, o considerável incremento das atividades industriais e o consumo exagerado de combustíveis fósseis desde a Revolução Industrial têm elevado significativamente a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, entre eles o CO₂. Este aumento, por sua vez, contribui para as alterações no clima, conduzindo ao agravamento do fenômeno do aquecimento global (Ketzner, 2006).

Por ser praticamente impossível alterar a matriz energética mundial em curto prazo, substituindo-se combustíveis fósseis por outras fontes de energia consideradas limpas, como eólica ou solar, o armazenamento geológico de CO₂ surge como uma alternativa importante contra o aquecimento global (Bachu, 2000).

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

- **Captura do CO₂:** Inúmeros processos industriais, tais como indústrias de produção de cimento, usinas termoelétricas a carvão e gás para produção de energia elétrica, refinarias, entre outras, tem como um dos principais resíduos do processo o CO₂, o qual é emitido para atmosfera. Desta forma, a captura do CO₂ na própria fonte emissora antes deste ser lançado ao ambiente é fundamental e pode contribuir na redução das emissões. Economicamente esta etapa é viável, pois vem sendo utilizada pela indústria do petróleo há décadas (Cunha e Santarosa, 2006). Visando o armazenamento geológico, de modo a simplificar as etapas seguintes de transporte e armazenamento, durante o processo de captura torna-se necessário obter um produto com elevado grau de pureza e com uma pressão absoluta de 10 MPa, acrescentando assim, uma etapa de compressão do gás.

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

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

Na Figura 3.4 são mostradas algumas dessas opções de armazenamento de carbono.

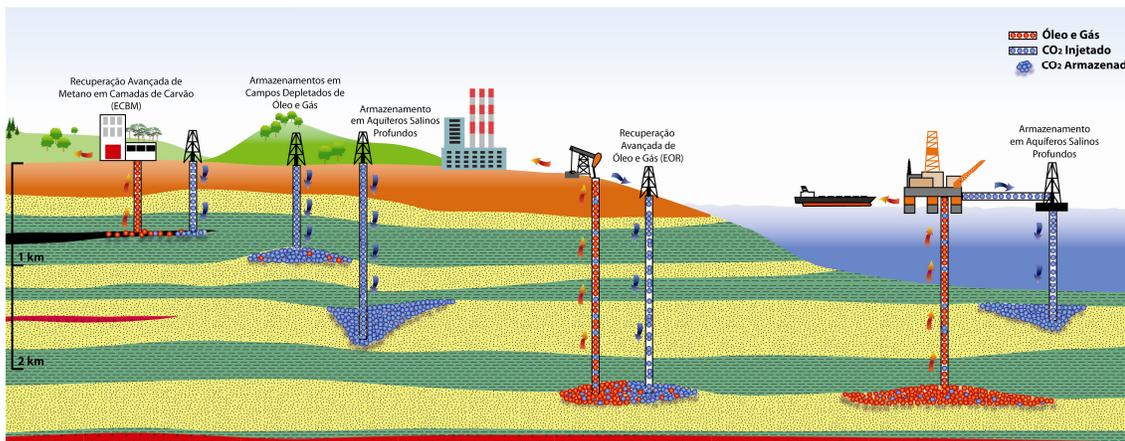


Figura 3.4. Possíveis formas de armazenamento geológico de carbono. Fonte: Machado *et al.* (2009).

Segundo Cunha e Santarosa (2006), os aspectos que envolvem as três etapas descritas anteriormente já são amplamente conhecidos, sobretudo pela indústria do petróleo, que se utiliza da injeção de grandes quantidades de CO_2 em reservatórios para recuperação avançada de óleo ou gás (EOR e ECBM, do inglês *Enhanced Oil Recovery* e *Enhanced Coalbed Methane*, respectivamente). Esta técnica, realizada inclusive no Brasil, que visa recuperar uma quantidade maior de hidrocarbonetos dos reservatórios através da injeção de CO_2 vem sendo utilizada por décadas, porém, somente nos últimos 15 anos o armazenamento geológico ganhou espaço nas linhas de pesquisa teórico/prática, e revelou ser uma alternativa promissora de redução das emissões de CO_2 .

3.4. Construção de Poços de Petróleo

Para realizar a injeção de CO_2 em sítios de armazenamento geológico é necessária a construção de um poço que faça a ligação entre as formações geológicas, nas quais o CO_2 será armazenado, e a superfície. Esta etapa consiste primeiramente na perfuração, a qual é realizada principalmente com o uso de uma broca rotativa refrigerada que destrói a formação rochosa. A refrigeração é realizada por meio de um fluxo contínuo de fluido de perfuração (bentonita), também conhecido como lama, o qual é bombeado pelo interior da broca, removendo a rocha cortada e trazendo-a para a superfície.

Quando perfurada uma seção do poço, remove-se a broca sem a remoção da lama de perfuração, pois a mesma garante a sustentação da formação rochosa, evitando que suas paredes desmoronem antes da conclusão do processo de cimentação do poço. Após, um tubo de revestimento de aço é colocado no seu interior, e em seguida, realiza-se o bombeamento da pasta de cimento (cimento e água recentemente misturados) para o fundo do poço por dentro do tubo de revestimento e então, o fluxo de pasta de cimento sobe por diferença de pressão no espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede do poço (Lécolier *et al.*, 2007; Méducin *et al.*, 2001). Este processo é demonstrado na Figura 3.5 e denomina-se cimentação do poço.

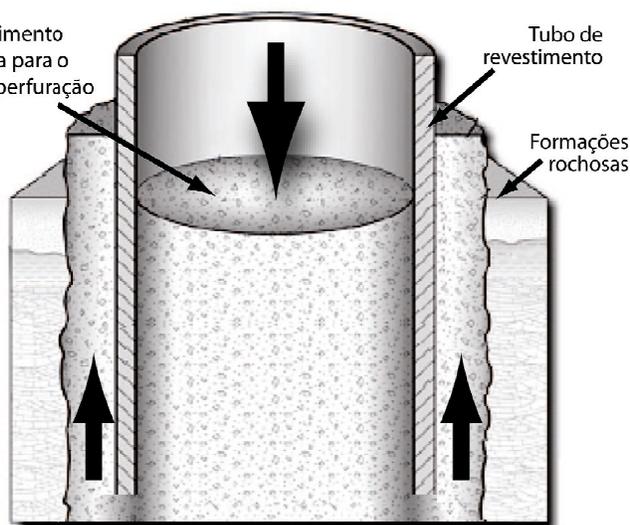


Figura 3.5. Processo de cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Gasda *et al.* (2004).

Segundo alguns autores (Lécolier *et al.*, 2007; Le Saoût *et al.*, 2006; Lyons, 1996), a etapa de cimentação é a operação mais importante no desenvolvimento de um poço de óleo ou gás, pois o isolamento produzido pelo anel de cimento deve assegurar a integridade do poço (quanto a vazamentos e solicitações mecânicas) e das formações durante os períodos de exploração ou injeção de CO₂, assim como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly *et al.*, 2005).

Dessa forma, para que um perfeito isolamento ocorra, o fluido de perfuração deve ser removido completamente do espaço anular por meio do preenchimento com a pasta de cimento, sendo que falhas ou um isolamento zonal incompleto

podem levar a problemas de poluição ambiental ou taxas de produção mais baixas do que as esperadas. Em resumo, a pasta de cimento deve prevenir qualquer circulação de fluidos (gás, óleo, água ou CO₂) entre diferentes formações rochosas (Lécolier *et al.*, 2007).

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

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

A construção de um poço é realizada em várias etapas, sendo que cada etapa posterior é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, posicionamento de um tubo de menor diâmetro da superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Na Figura 3.6 pode ser observado o esquema de um poço com as etapas de perfuração finalizadas.

Terminadas as etapas de construção, um poço está pronto para ser utilizado, tanto para extração de hidrocarbonetos quanto para injeção de CO₂. Ao término das atividades no poço, por motivo econômico ou outro, o mesmo deve ser selado (procedimento conhecido como tamponamento) permanentemente, por uma escala

de tempo geológica satisfatória, para prevenir qualquer vazamento de fluidos da formação para a superfície, bem como acidentes. Esta operação é conhecida como abandono do poço (Duguid, 2009; Lécolier *et al.*, 2007).

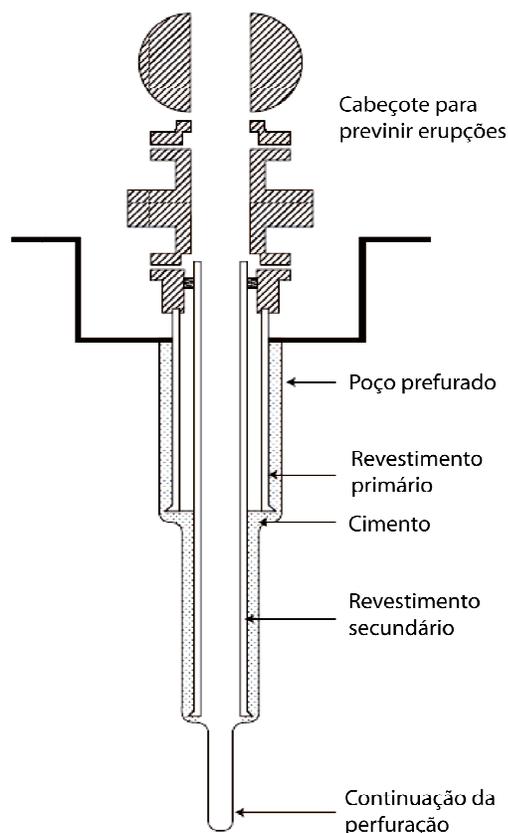


Figura 3.6. Esquema de perfuração e cimentação de poços. Adaptado de Lécolier *et al.* (2007).

Na operação de tamponamento são utilizados plugues de cimento. No caso de armazenamento do CO_2 , a qualidade do tamponamento é de suma importância, pois não deve deixar que o CO_2 injetado escape através do poço para a atmosfera, devendo permanecer durante um longo período de tempo (Lécolier *et al.*, 2007).

3.5. Vazamentos de CO_2 dos Reservatórios Geológicos

Considerando um cenário de armazenamento geológico de CO_2 , a região do poço é considerada como uma das mais vulneráveis a possíveis vazamentos. Assim, deve-se assegurar a integridade dos materiais empregados na construção de poços, durante a fase de injeção e, posteriormente no armazenamento do CO_2 , sobretudo a

resistência da pasta de cimento, pois como mencionado anteriormente, é responsável pelo preenchimento do espaço anular existente entre o tubo de aço de revestimento e as formações rochosas e também é empregada na confecção de um plugue utilizado na operação de abandono de um poço, quando este é lacrado após o período de injeção ou produção (Duguid *et al.*, 2005). Este plugue também deve ser resistente à degradação, pois se o CO₂ vazar da formação na qual foi injetado e atingir a atmosfera, os benefícios que seriam obtidos com a mitigação do CO₂ atmosférico serão obviamente diminuídos (Gasda *et al.*, 2004).

A Figura 3.7 apresenta as possíveis formas de fuga do CO₂ na região do poço, que são: através do tubo de revestimento como resultado da corrosão (a), através dos poros do cimento como resultado da degradação da pasta de cimento (b), entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento (c), através de fraturas na pasta de cimento (d), entre o plugue de tamponamento e o tubo de revestimento (e), e entre a pasta de cimento e a formação rochosa (f).

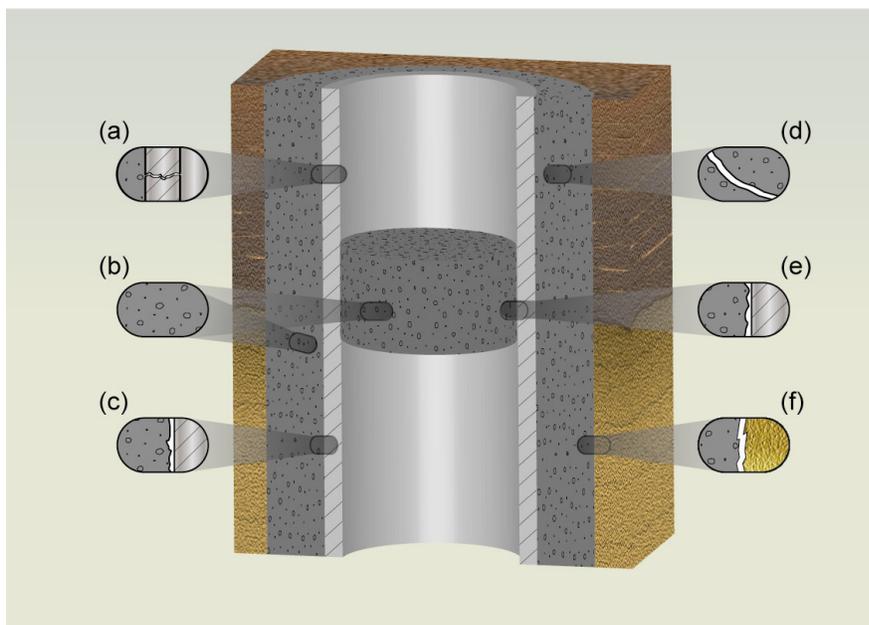


Figura 3.7. Possíveis formas de vazamento de CO₂ na região do poço. Adaptado de Gasda *et al.* (2004).

Além do vazamento para atmosfera, outras formações geológicas permeáveis devem ser protegidas contra a contaminação por CO₂, tais como reservatórios de hidrocarbonetos e principalmente aquíferos potáveis (Contraires *et al.*, 2009).

3.6. Integridade de Poços

Segundo Crow *et al.* (2009), a integridade de um poço, em longo prazo, em ambientes como os encontrados em zonas ricas em CO₂ está relacionada às propriedades dos materiais empregados em sua construção, às condições do reservatório, pressão da injeção do CO₂, pressão da formação e gradientes geotérmicos ao longo de toda a extensão da perfuração. Os materiais convencionais utilizados para o isolamento do poço são baseados em sistemas de cimento Portland e sabe-se que a pasta deste tipo de cimento é quimicamente instável em meios ricos em CO₂ na presença de água, devido à formação de ácido carbônico (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

3.6.1. Cimentos Portland Empregados em Poços de Petróleo

O cimento Portland é composto basicamente por óxidos, sendo que os quatro principais compostos cristalinos são o silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), fase mais abundante no cimento conhecida como alita e representada por C₃S; o silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), conhecido como belita e representado por C₂S; o aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆), conhecido também por celita e representado por C₃A; e o ferro aluminato tetracálcio (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀), representado por C₄AF e conhecido por ferrita (Kutchko *et al.*, 2007; Mehta e Monteiro, 2008). Os cimentos utilizados em poços de petróleo são particularmente ricos em fases de silicatos (Lécolier *et al.*, 2007).

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

- Classe A: Cimento comum para uso em poços até 2000 m com temperaturas inferiores a 75 °C.
- Classe B: Usado até 2000 m e temperaturas abaixo de 75 °C. Possui baixa resistência aos sulfatos.

- Classe C: Para poços com até 2000 m quando uma alta resistência antecipada é requerida. Resiste aos sulfatos.
- Classe D: Para uso entre 2000 e 3500 m e temperaturas até 110 °C. Sua resistência às 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. Disponíveis com resistência regular e alta aos sulfatos.
- Classes G e H: Cimentos básicos para poços de até 2700 m em estado natural e, se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões. Disponíveis com resistência moderada e alta aos sulfatos.

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

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

3.6.2. Processo de Hidratação do Cimento Empregado em Poços de Petróleo

Uma vez realizada a mistura do cimento Portland com água, é desencadeada uma reação de dissolução que gera cálcio, íons de silicato e aluminato, entre outros. Decorridas algumas horas, novos produtos denominados hidratados precipitam, dos quais se destacam o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O C-S-H tem sua notação efetuada por meio de hífens para denotar incerteza estequiométrica, uma de suas fórmulas química é $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e, o hidróxido de cálcio também é conhecido por portlandita (Kutchko *et al*, 2007; Mehta e Monteiro, 2008).

Segundo Lécolier *et al.* (2007), conforme a reação de hidratação evolui, ocorre a redução da porosidade devido uma quantidade maior de material anidro ser convertida em hidratados, pois o volume de hidratados produzidos pela reação completa do silicato tricálcico com água é duas vezes maior que seu volume inicial de anidro.

A evolução da hidratação das fases mais abundantes do cimento (C_3S e C_2S) ocorre como mostrada na Figura 3.8. Observa-se que as taxas de hidratação do C_3S excedem as do C_2S por uma ampla margem, o que determina que os produtos da hidratação desta primeira fase sejam largamente responsáveis pela ligação primária e desenvolvimento da resistência inicial e, a hidratação do C_2S seja significativa somente em termos da resistência final da pasta de cimento endurecida (Nelson, 1990).

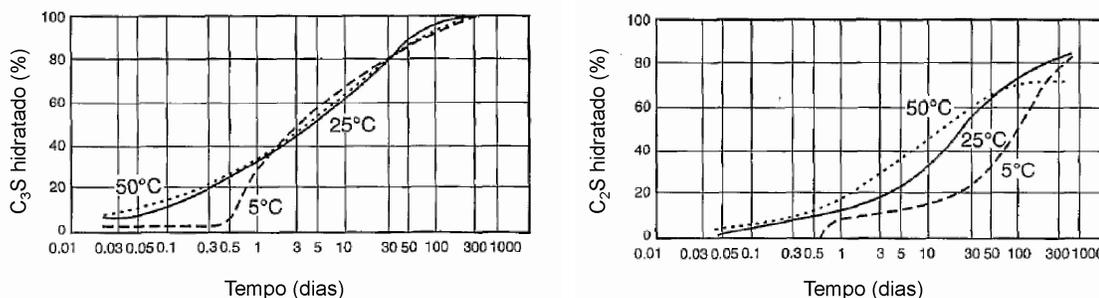


Figura 3.8. Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland. Adaptado de Nelson (1990).

A elevação da temperatura durante o período de cura acelera as reações de hidratação, favorecendo a obtenção de boas resistências iniciais, uma vez que uma grande quantidade de C-S-H é formado juntamente com a liberação de hidróxido de cálcio. Entretanto, o C-S-H possui boa estabilidade até 110 °C, acima desta temperatura é convertido em uma fase cristalina conhecida como α -silicato dicálcico hidratado ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$) ou $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ em nomenclatura cimentícia, a qual é mais densa que a convencional. Como resultado dessa transformação de fase, ocorre a contração da pasta de cimento que leva a um aumento da sua permeabilidade e diminuição da resistência à compressão. Este fenômeno é conhecido como retrogressão térmica do cimento, o qual pode ser contornado pela adição de 35 % a 40 % de sílica à pasta de cimento, reduzindo a relação CaO/SiO_2 para valores próximos a 1, e conseqüentemente, diminuindo a formação de fases ricas em cálcio (Bolívar *et al.*, 2008; Nelson, 1990).

O diagrama da Figura 3.9 ilustra as condições de formação dos vários compostos de silicato de cálcio.

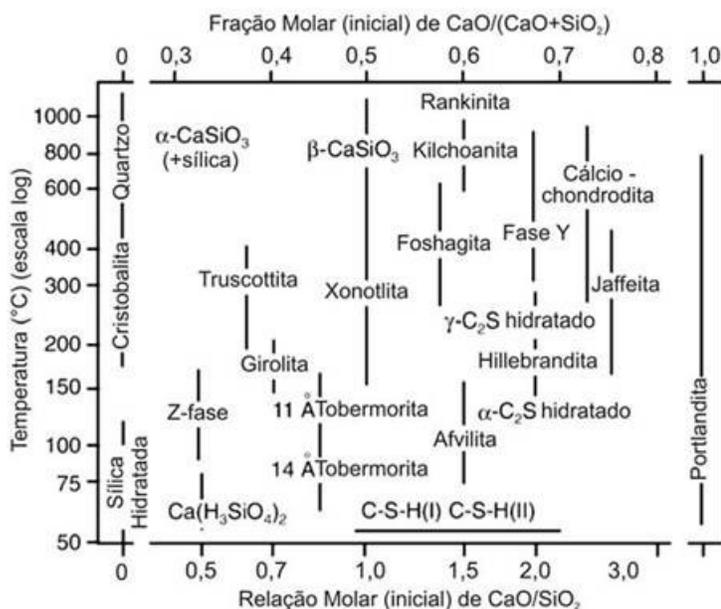


Figura 3.9. Condições de formação dos diferentes silicatos de cálcio formados na hidratação do cimento. Adaptado de Nelson (1990).

A Figura 3.10 apresenta os principais produtos formados pelo processo de hidratação do cimento classe H, sendo a matriz cinza escura composta pela fase

silicato de cálcio hidratado (C-S-H), as fases mais claras são os grãos de cimento que não foram hidratados e as regiões em cinza claro consistem em hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

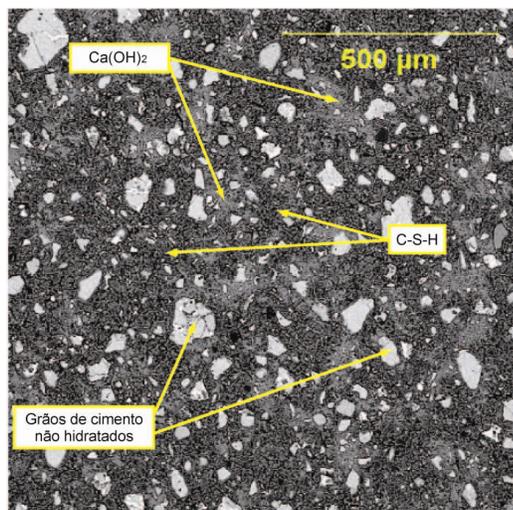


Figura 3.10. Principais produtos gerados do processo de hidratação do cimento classe H. Adaptado de Kutchko *et al.* (2007).

Como referido anteriormente, a ligação primária do material é função do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o qual é um material semicristalino e compreende cerca de 70% em massa do cimento hidratado e este representa a fase mais significativa na determinação das propriedades da pasta de cimento. O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) é cristalino e compreende aproximadamente de 15 a 20 % do cimento hidratado (Kutchko *et al.*, 2007).

Ambas as fases ainda, estão diretamente relacionadas com o processo de degradação da pasta de cimento por CO_2 , o qual será discutido a seguir.

3.6.3. Processo de Degradação da Pasta de Cimento em Presença de CO_2

Em estudos similares, Barlet-Gouédert *et al.* (2007) e Kutchko *et al.* (2007, 2008) descrevem o mecanismo de degradação da pasta de cimento na presença de CO_2 supercrítico dissolvido em água. Como descrito anteriormente, ao realizar-se a mistura do cimento com água obtém-se uma pasta que, depois de endurecida, é

composta de produtos hidratados, sendo que os mais importantes no processo de degradação são o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

O processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO_2 ocorre basicamente em duas etapas. A primeira etapa consiste na carbonatação, na qual o CO_2 dissolvido na água de formação reage com o hidróxido de cálcio e com silicato de cálcio hidratado da pasta de cimento e os dissolve, produzindo uma região de alta porosidade e de baixas propriedades mecânicas (zona de dissolução, Figura 3.11). Seguido a isto, ocorre a reação dos íons de cálcio com o CO_2 dissolvido em água, precipitando carbonato de cálcio (CaCO_3) nos poros da pasta de cimento, resultando em um material de baixa porosidade, alta dureza e boas propriedades mecânicas (região carbonatada, Figura 3.11). A seguir são apresentadas as reações químicas envolvidas nesta etapa (Equações 3.5 a 3.8).

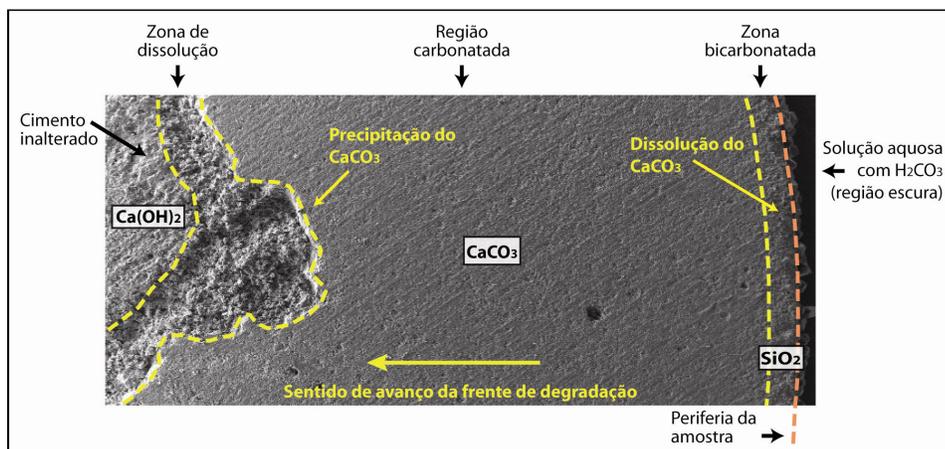
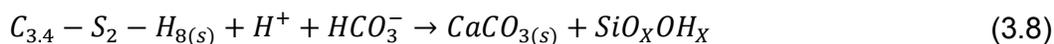
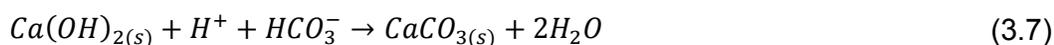
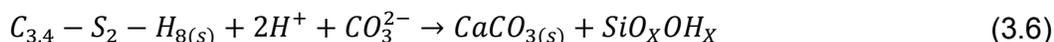
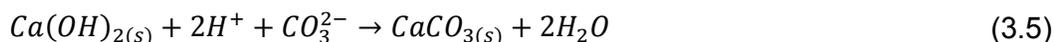
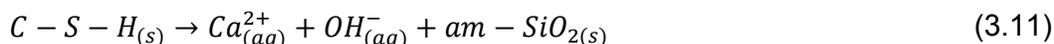
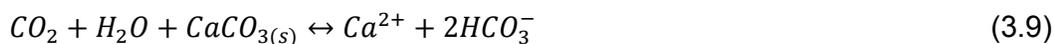


Figura 3.11. Alterações microestruturais na pasta de cimento classe G após reações com CO_2 . Fonte: Dalla Vecchia (2009).

Segundo Duguid e Scherer (2010), a carbonatação não ocorre simultaneamente nas fases do cimento, sendo que o Ca(OH)_2 reage antes do C-S-H. Quando a pasta de cimento entra em contato com a solução, o pH tende a valores elevados, próximo de 12. Conforme ocorre a dissolução do CO_2 , o pH da solução diminui, e abaixo de 10,5, o íon carbonato (CO_3^{2-}) é a espécie dominante, fazendo com que o carbonato de cálcio seja estável e precipite nos poros da pasta de cimento em diferentes morfologias. Contudo, esta etapa apresenta aspectos positivos, pois se as reações de degradação parassem neste ponto, não representariam uma preocupação, isto porque o CaCO_3 é menos solúvel que o Ca(OH)_2 , fornecendo uma barreira para o ataque ácido, além de diminuir a permeabilidade da pasta de cimento. Entretanto, conforme o Ca(OH)_2 e outras fases alcalinas vão sendo consumidas, o pH da solução dos poros diminui e inicia-se a dissolução do carbonato de cálcio anteriormente precipitado. Esta é a segunda etapa do processo de degradação da pasta de cimento, conhecida como bicarbonatação. Este processo ocorre na região mais externa, ou seja, nas regiões em que a pasta de cimento está em contato direto com o meio saturado com CO_2 . Como resultado da etapa de bicarbonatação, forma-se uma região composta basicamente por sílica gel amorfa, a qual possui alta porosidade, baixa dureza e baixas propriedades mecânicas, o que pode formar um caminho preferencial de migração do CO_2 . As reações químicas envolvidas nesta etapa da degradação (bicarbonatação) da pasta de cimento são representadas pelas reações a seguir (Equações 3.9 a 3.11).



A degradação da pasta de cimento tem sido observada principalmente em poços utilizados para injeção de CO_2 para recuperação avançada de petróleo (EOR). Carey *et al.* (2007) realizaram um estudo em testemunhos retirados de um poço da Unidade de Sacroc no Texas – EUA.

Os testemunhos estudados pertencem a um poço perfurado em 1950 com 2131 m de profundidade para a exploração de petróleo e desde 1972 está sendo exposto ao CO₂ para a realização de recuperação avançada de óleo. O cimento utilizado para cimentação do poço foi um cimento equivalente ao API classe A. As amostras foram coletadas a uma profundidade de aproximadamente 2000 metros, na região da rocha selo e indicam claramente que a pasta de cimento, após mais de 30 anos, sofreu degradação nos locais considerados críticos (interfaces cimento/tubo de revestimento e cimento/rocha).

Segundo Carey *et al.* (2007) a degradação na interface cimento/tubo não foi tão acentuada, ocorrendo principalmente a carbonatação de uma camada de 1 a 3 mm. Porém, na outra interface (cimento/rocha), a grande quantidade de material amorfo observado nas análises indica que o processo de degradação ocorreu de forma significativa, com a formação de uma camada de cor alaranjada com espessura variando entre 1 e 10 mm.

A Figura 3.12 apresenta um dos testemunhos extraídos do poço, na qual podem ser observados o tubo de revestimento, o cimento e a rocha selo, bem como as camadas degradadas nas interfaces.



Figura 3.12. Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas – EUA, espessura do anel de pasta de cimento de aproximadamente 50 mm. Adaptado de Carey *et al.* (2007).

Com base nos valores de profundidade de degradação apresentados pelos autores, sendo a espessura total da camada cimentada (espaço anular) de

aproximadamente 50 mm, observa-se que na interface cimento/rocha o nível de degradação pode chegar a 20 %. Destaca-se ainda que estes valores sejam referentes a um testemunho retirado a cerca de 100 metros acima do ponto de injeção, indicando que o CO₂ migrou através das interfaces uma distância considerável durante estes 30 anos.

Contudo, devido à falta de dados referentes a outras regiões do poço, não se pode ter conhecimento se o nível de degradação avançou a ponto de comprometer o isolamento zonal do poço e permitir o vazamento do CO₂ para a atmosfera. Independentemente da manutenção da integridade do núcleo da pasta de cimento, nas interfaces ocorreu degradação devido ao meio, permitindo a migração do CO₂ até este ponto.

Esse comportamento é semelhante ao que ocorre em ensaios realizados em laboratório, nos quais se observou 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 *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Duguid *et al.*, 2005; Kutchko *et al.*, 2007).

Mesmo em condições controladas de temperatura, pressão e meio, os resultados experimentais são difíceis de interpretar, já que muitos minerais podem se dissolver ou precipitar simultaneamente, de qualquer forma, um esgotamento significativo (depleção) do cálcio na parte mais externa de corpos de prova submetidos ao processo de carbonatação acelerada é geralmente observado (Lécolier *et al.*, 2007).

Rimmelé *et al.* (2008) realizou ensaios com duração de até seis meses em pasta de cimento classe G curada a 90 °C e 20,7 MPa por 72 h. Para isso, moldou corpos de prova cilíndricos com 12,7 mm de diâmetro por 25,4 mm de altura, expondo-os a dois meios de reação diferentes: CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂, ambos a 90 °C e 28 MPa. Verificou ao longo do tempo o consumo dos produtos hidratados, como C-S-H e hidróxido de cálcio, assim como a precipitação de carbonato de cálcio, ambos devidos ao processo de degradação.

Constatou ainda que aos 21 dias de reação, a camada degradada possuía espessura em torno de 5 a 6 mm, afetando assim, praticamente todo o corpo de prova.

Na Figura 3.13 são apresentados os difratogramas obtidos por Rimmelé *et al.* (2008), nos quais podem ser observados os efeitos químicos da degradação da pasta de cimento ao longo de 21 dias, como o consumo da portlandita (P), e a precipitação de calcita (Cc) e aragonita (A) em amostras de cimento classe G submetidas à CO_2 supercrítico úmido, sendo C_3S e C_2S componentes do cimento anidro.

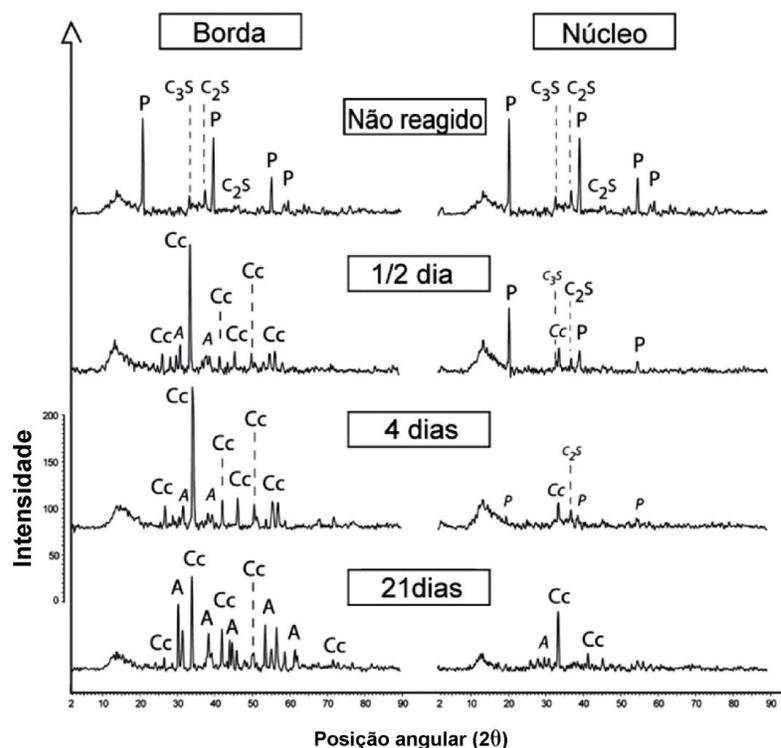


Figura 3.13. Análise de Raios-X realizada em amostras de cimento classe G antes e após exposição ao CO_2 . Adaptado de Rimmelé *et al.* (2008)

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

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

Onde x é a profundidade da camada degradada (m) determinada experimentalmente, t é o tempo de exposição ao CO_2 (s) e D é o coeficiente de difusão (m^2/s).

Nos trabalhos supracitados, os coeficientes de difusão (D) calculados a partir das profundidades de avanço da frente de degradação do cimento são de $1,34 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para Barlet-Gouédard (2006), $1,01 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para Duguid e Scherer (2010) e $3,00 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para Laudet *et al.* (2011). Verifica-se diferença entre os coeficientes, variando até em uma ordem de magnitude. Estas diferenças podem ser atribuídas aos distintos procedimentos experimentais utilizados por cada autor, como processo de cura, temperatura e pressão dos ensaios, condições estáticas ou fluxo de fluido, ou mesmo abertura do reator para retirada de amostras em determinados tempos, interrompendo o processo de degradação, e conseqüentemente, alterando as concentrações iniciais e renovando o fluido, como no caso de Laudet *et al.* (2011).

Huet *et al.* (2011) propuseram em seu trabalho entender tais diferenças. Para isto, coletaram os dados de diferentes autores e, através de modelos matemáticos propuseram dois mecanismos de difusão, de íons carbonato da solução para o interior da pasta de cimento ou íons Ca^+ do cimento para a solução, dependendo das condições experimentais. Em alguns trabalhos avaliados, não se observaram gradientes de cálcio nem lixiviação do mesmo, ou seja, existem apenas duas zonas (camada carbonatada e núcleo íntegro), indicando que apenas um mecanismo de difusão domina, o de íons carbonato para o interior da pasta de cimento. Contudo, em outros trabalhos foram observados gradientes de cálcio entre o núcleo e a camada carbonatada (zona de dissolução) e entre a camada externa e a solução (camada bicarbonatada). Ainda, a própria camada carbonatada também exibe um gradiente de carbonato de cálcio, ou seja, o fluxo de cálcio do interior do cimento para a solução conduz a um acúmulo de carbonato na frente de carbonatação.

Então, Huet *et al.* (2011) propuseram que a concentração de íons de cálcio na camada carbonatada pode ser controlada de duas formas: pela concentração de ácido carbônico e pela solubilidade do carbonato de cálcio na presença de CO₂, sendo que esta aumenta logaritmicamente em função da concentração de CO₂, o que explica os gradientes de carbonato e íons de cálcio observados experimentalmente. Isto é válido para altas temperaturas também, uma vez que a solubilidade do CO₂ diminui à medida que a temperatura aumenta, a solubilidade do carbonato será menor e o gradiente de íons de cálcio também será deslocado.

Essa diferença de concentração de íons de cálcio também indica a lixiviação do cálcio do núcleo para frente de reação. Esta lixiviação é controlada pela solubilidade do hidróxido de cálcio e solubilidade do carbonato em meios alcalinos. A solubilidade do hidróxido de cálcio, assim como do CO₂ diminui com a temperatura, o que explica a diminuição do gradiente de cálcio na interface entre o cimento inalterado e frente de reação em função de aumento da temperatura.

Desta forma, Huet *et al.* (2011) concluíram que em função das condições experimentais, ocorre deslocamento de equilíbrio em função da temperatura, pressão ou salinidade, fazendo com que predomine um ou outro mecanismo de degradação.

Zhang e Bachu (2011) também realizaram um estudo sobre integridade de poços voltados para armazenamento geológico de carbono. Coletaram dados de outros autores referentes a estudos de campo, laboratório e simulações numéricas relacionados com a degradação da pasta de cimento. A Tabela 3.1 apresenta alguns dados referentes a esta pesquisa, salientando os diferentes procedimentos experimentais adotados por alguns autores, todos simulando condições de armazenamento geológico de carbono. Nestes estudos de laboratório, a temperatura e a pressão de CO₂ variaram em geral de 50 °C a 90 °C e de 10 MPa para mais de 30 MPa, respectivamente. Esta variação de temperatura e pressão abrange o intervalo de profundidade para a maioria dos poços atualmente existentes e previstos para CCS. Valores superiores a 90 °C e 30 MPa correspondem a uma profundidade de aproximadamente 3000 m.

Tabela 3.1. Resumo dos experimentos realizados por outros autores. Adaptado de Zhag e Bachu (2011). * relação água/cimento.** diâmetro x altura

| Autor | Preparação das Amostras | Condições de Cura | Condições de Ensaio | Estimativa de Degradação em 30 anos |
|---|--|--|--|---|
| Duguid <i>et al.</i> (2005) | Cimento classe H relação a/c*: 0,38 Cilindros (d x a)**: 7,5 x 200 mm | Em solução 0,5 M NaCl. Temperatura: 20 °C ou 50 °C 12 meses | (1) pH 3,7 com fluxo de CO ₂ em solução 0,5 M NaCl; (2) pH 2,4 com fluxo de CO ₂ em solução 0,5 M NaCl+HCl Fluxo: 8,3-8,7 cm ³ /min Temperatura: (1) 20 °C (2) 50 °C Duração: até 31 dias | 2.630 mm (pH 2,4; 50 °C) 723 mm (pH 3,7; 30 °C) |
| Duguid (2009) | Cilindro de rocha arenito com 55 mm de diâmetro com furo de 25 mm, preenchido com pasta de cimento classe H relação a/c=0,38 | Em solução salina por 7 meses | (1) pH 3 com fluxo de CO ₂ em solução 0,5 M NaCl + HCl; (2) pH 4 com fluxo de CO ₂ em solução 0,5 M NaCl+NaOH (3) pH 5 com fluxo de CO ₂ em solução 0,5 M NaCl+NaOH Difusão através da rocha; Temperatura: 20 °C e 50 °C Duração: 1, 2, 3, 6 e 12 meses | 0,93 mm (pH 3; 20 °C) 0,40 mm (pH 5; 20 °C) 1,21 mm (pH 3; 50 °C) |
| Barlet-Gouédard <i>et al.</i> (2006,2007) | Cimento Portland + aditivos. Cilindros (d x a) (1) 12,7x25,4 mm (2) 25,4x50,8 mm | Curadas a 90 °C 20,68 MPa por 72 h | (1) CO ₂ Supercrítico Úmido (2) Água Saturada com CO ₂ Condições Estáticas Temperatura: 90 °C Pressão: 28 MPa Duração: 0,5, 2, 4, 7, 21, 42, 84, 180 dias | 133 mm CO ₂ Supercrítico Úmido 113 mm Água Saturada com CO ₂ |
| Barlet-Gouédard <i>et al.</i> (2009) | Mesma anterior | Mesma anterior | Adição de novo meio (3) Solução salina (220g/L) saturada com CO ₂ Duração : 2 dias | 11 mm Solução salina saturada com CO ₂ |
| Kutchko <i>et al.</i> (2008) | Cimento classe H relação a/c: 0,38 | Curadas a 50 °C e 30,3 MPa por 28 dias em solução 1% NaCl | (1) CO ₂ Supercrítico Úmido (2) Solução salina (1% NaCl) saturada com CO ₂ Temperatura: 50 °C Pressão: 30,3 MPa Duração: até 1 ano | 1,7 mm CO ₂ Supercrítico Úmido 1 mm Solução salina (1% NaCl) saturada com CO ₂ |

Observam-se grandes variações nas taxas de carbonatação do cimento quando determinadas através de experimentos de laboratório. Segundo os autores, a taxa depende do sistema cimento/água/rocha definido, bem como das condições experimentais empregadas. Taxas de carbonatação elevadas estão relacionadas com altas temperaturas e pressões de CO₂, grandes interações de água/rocha (ou fluxo dinâmico), reações com água diluída, e a ausência de carbonatos nas simulações de laboratório. As condições associadas a taxas menores de carbonatação são: baixas temperaturas e pressões de CO₂, baixa interação água/rocha, soluções com alta salinidade e sistemas saturados com carbonatos.

Zhang e Bachu (2011) compilaram dados do coeficiente de difusão do CO₂ de diferentes autores e extrapolaram a profundidade de degradação da pasta de cimento para um período de décadas. A profundidade alterada quimicamente calculada variou de menos de 1 mm a mais de 2.500 mm após 30 anos de exposição da pasta de cimento ao CO₂. De certo modo, estes resultados refletem as grandes diferenças de condições *in situ* encontradas em armazenamento geológico de CO₂.

Entretanto, alguns parâmetros utilizados em experimentos de laboratório não são representativos das condições de campo. Alguns experimentos foram realizados a temperatura ambiente, pressão atmosférica e em água pura. Ainda, em nenhum dos experimentos relatados foi utilizada solução referente a uma formação rochosa específica. Além disso, elevadas taxas de fluxo podem remover rapidamente íons dissolvidos do cimento, expondo a superfície para nova reação, resultando em altas taxas de carbonatação. Devido à baixa velocidade da água de formação associada ao armazenamento de CO₂, supõe-se que a carbonatação da pasta de cimento deva ocorrer em condições quase estáticas, em um provável ambiente dominado por rocha (baixa relação água/rocha). Contudo, a maioria dos experimentos relatados foi conduzida em um sistema dominado por água, gerando maiores taxas de carbonatação do que seria esperado no campo (Zhang e Bachu, 2011).

Atualmente, com base nos testes de laboratório e estudos de campo, os esforços também foram voltados para aprimorar ou desenvolver novos materiais que apresentem uma resistência melhor à degradação pelo CO₂ se comparados aos

cimentos comumente utilizados para cimentação de poços de petróleo. A empresa Schlumberger Ltda. desenvolveu e patenteou um novo produto, denominado SCRC (*Schlumberger CO₂ Resistant Cement*, do inglês, Cimento Resistente ao CO₂ Schlumberger) o qual apresenta menor quantidade de hidróxido de cálcio e partículas inertes ao CO₂. Testado nas mesmas condições de Barlet–Gouédard *et al.* (2007), apresentou carbonatação limitada, mantendo as mesmas propriedades mecânicas em termos de resistência à compressão em ambos os meios (água saturada com CO₂ e CO₂ supercrítico úmido) após 6 meses de testes (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008).

Santra e Sweatman (2011) testaram um novo cimento denominado Sistema A. Efetuaram um estudo comparativo entre o novo produto e o cimento classe G, utilizando como parâmetros do ensaio 60 °C e 13,8 MPa, durante período igual há 15 dias. Realizaram como forma de caracterização, entre outras, análises termogravimétricas (TGA) apresentadas na Figura 3.14. Verificaram que após o período de hidratação, o novo cimento apresentou um conteúdo muito inferior de hidróxido de cálcio, identificado pela menor intensidade do pico entre 400 °C e 500 °C na Figura 3.14 (a), quando comparado ao cimento convencional. A presença de menor quantidade de hidróxido de cálcio presente no sistema A resultou em uma quantidade menor de carbonato de cálcio formado após 15 dias de reação com CO₂, como ilustra as diferenças nas intensidades dos picos mostrados na Figura 3.14 (b) em aproximadamente 700 °C. Contudo, os autores não apresentaram dados referentes às profundidades de degradação, e assim como Barlet-Gouédard *et al.* (2008), não apresentaram a composição química dos novos produtos.

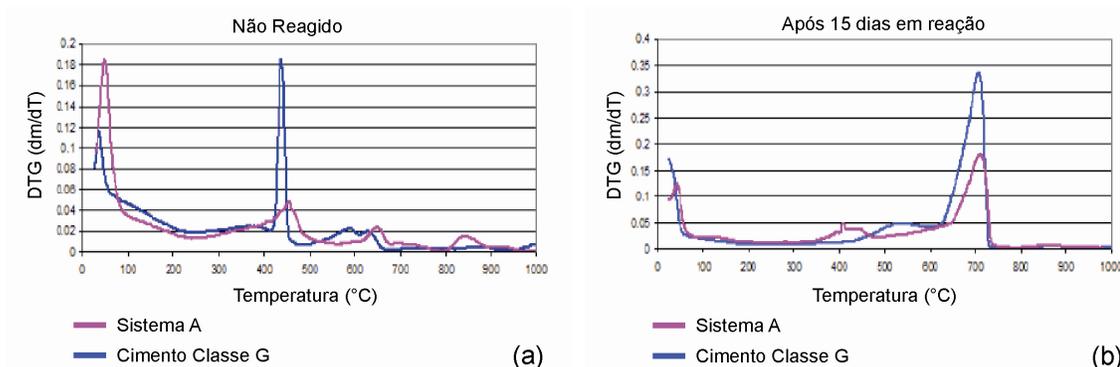


Figura 3.14. Termogramas evidenciando diferenças entre cimentos classe G e Sistema A, antes (a) e após (b) reação com CO₂. Adaptado de Santra e Sweatman (2011).

Frente a esta diferença nos resultados da extensão da degradação da pasta de cimento observada em campo e em laboratório, surge a necessidade de maiores estudos voltados à área de degradação da pasta de cimento na presença de CO₂ em estado supercrítico, juntamente com o desenvolvimento e aplicação de novos cimentos para este fim.

3.6.4. Influência do Processo de Cura da Pasta de Cimento na Degradação por CO₂

Kutchko *et al.*, 2007 estudou as características físicas e químicas da pasta de cimento classe H para poços de petróleo e constatou que estas sofrem mudanças significativas quando a pasta de cimento é curada a elevadas temperaturas e pressões quando comparada com uma cura nas condições ambientais. Observou que durante o processo de cura do cimento classe H, a temperatura influencia na dinâmica do processo de hidratação do cimento, pois ela altera o tamanho e a distribuição dos cristais de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), o qual é o componente fundamental em pastas de cimento endurecidas pela sua influência na modificação do pH da água dos poros.

Nos experimentos de Kutchko *et al.* (2007), 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), sugerindo que a temperaturas mais altas há uma menor quantidade deste componente. As condições de hidratação do cimento afetam a morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio e quanto maior a temperatura de cura, menor o tamanho dessas partículas, porém estas se encontram mais bem distribuídas na matriz.

A influência de ambos os parâmetros, temperatura e pressão, tem grande impacto nas propriedades físicas do cimento hidratado, podendo influenciar no processo de degradação do cimento na presença de CO₂. Na Figura 3.15 pode-se observar que a amostra A, curada a 22 °C e pressão atmosférica, apresenta uma profundidade maior de degradação se comparada a amostra D, curada a 50 °C e 30,3 MPa, esta diferença é atribuída a uma maior hidratação e alteração na

microestrutura do $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$. O alto grau de hidratação diminui a permeabilidade, aumentando a resistência do cimento ao ataque ácido. Ainda, o menor tamanho e melhor distribuição dos cristais de hidróxido de cálcio na matriz da pasta de cimento, podem ser responsáveis por promover uma barreira mais uniforme e efetiva contra o ataque ácido (Kutchko *et al*, 2007).

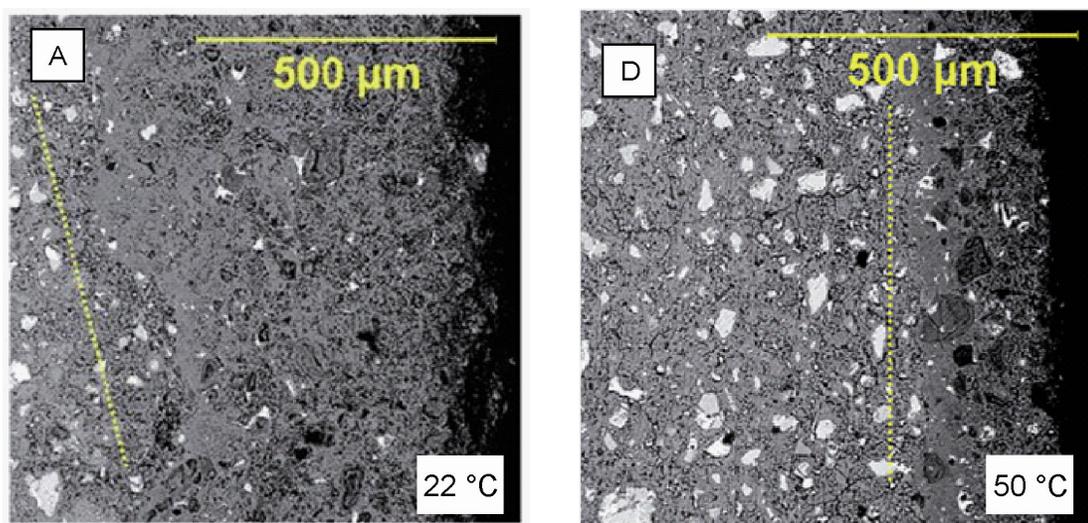


Figura 3.15. Efeito das condições de cura no processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO_2 . Fonte: Kutchko *et al.* (2007).

A pressão no processo de cura pode influenciar diretamente a porosidade na matriz da pasta de cimento. Nos trabalhos desenvolvidos por Dalla Vecchia (2009) e Moraes (2011) foram observadas variações na distribuição da porosidade ao longo dos corpos de prova de forma cilíndrica, ambos com condições de cura semelhantes (pressão atmosférica e 60 °C). Isto pode ser observado na Figura 3.16, a qual mostra que o topo propicia uma maior facilidade para o avanço da frente de degradação devido à maior porosidade existente que em relação à base do corpo de prova.

Esta heterogeneidade não foi observada por Barlet-Gouédard (2006), que em seu trabalho realizou a cura da pasta de cimento a 90 °C e 20,7 MPa por 72 h, obtendo como resultado um perfil de degradação uniforme em torno de todo o corpo de prova, como pode ser visto na Figura 3.17.

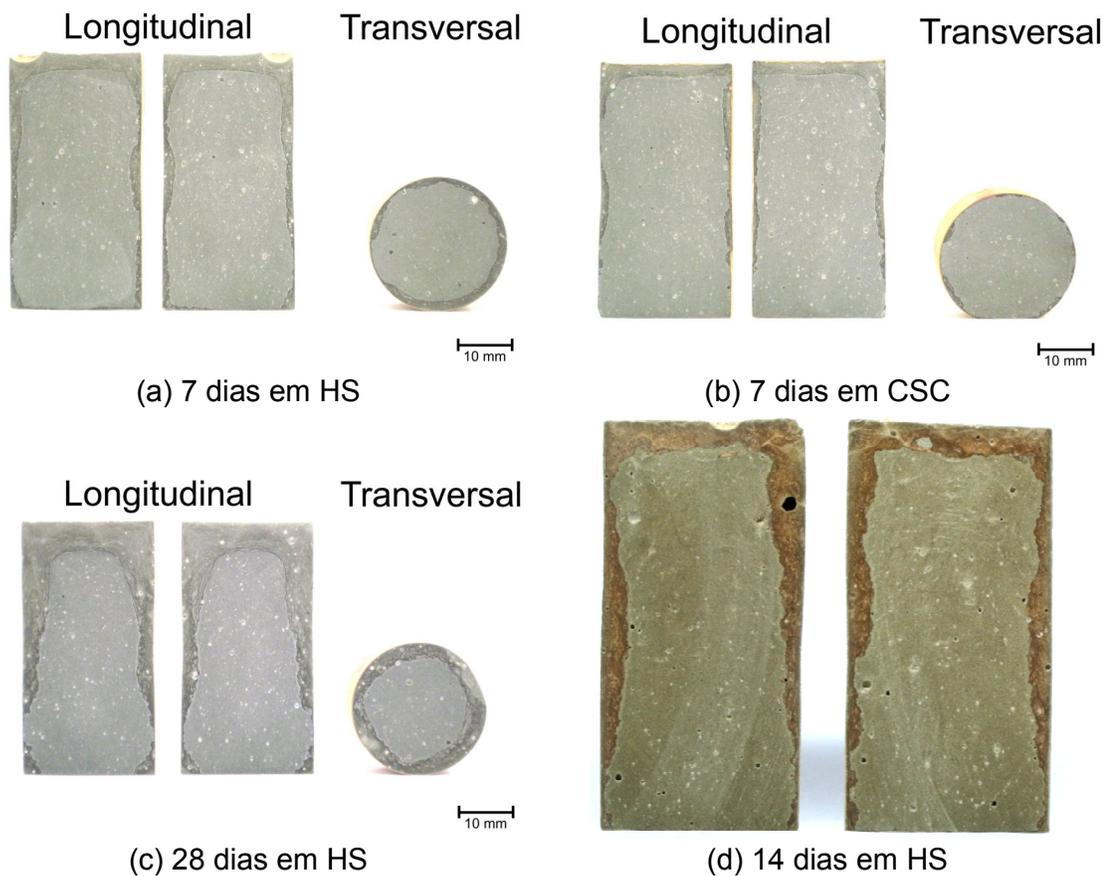


Figura 3.16. Perfis longitudinais e transversais dos corpos de prova curados a 60 °C e a pressão atmosférica após serem submetidos as condições de degradação em presença de CO₂. Fontes: (a) (b) e (c) Moraes (2011) e (d) Dalla Vecchia (2009).

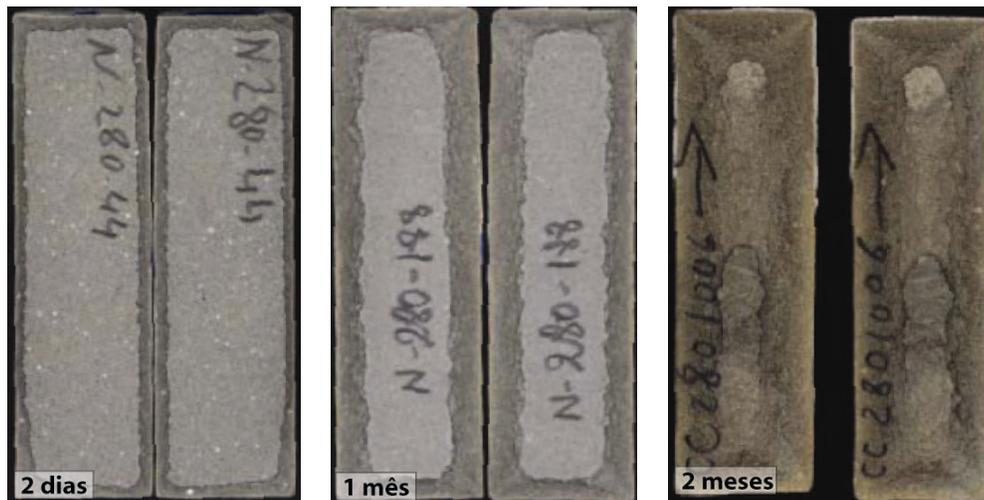


Figura 3.17. Perfis longitudinais de degradação em presença de CO₂ dos corpos de prova de pasta de cimento curados a 90 °C e 20,7 MPa por 72 h. Adaptado de Barlet-Gouédard (2006).

Le Saoût *et al.* (2006) avaliaram o efeito de duas condições de cura para a pasta de cimento classe G quando exposta durante o período de um ano a uma solução salina de 0,35 molar de NaCl. A primeira cura foi realizada em condição ambiente (20 °C e 0,1 MPa) e a segunda a 80 °C e 7 MPa, com período de cura igual para ambos os lotes de amostras, 30 dias. Os resultados para o primeiro lote apontaram microestrutura e mineralogia normais após o período de cura, composta por: portlandita, etringita, monossulfatos e C-S-H, além de fases não hidratadas (C_3S e C_2S). Para o segundo conjunto de amostras, a etringita é convertida em hidrogrossular. Esta transformação é atribuída à temperatura de decomposição da etringita que é em torno de 70 °C. A Figura 3.18 apresenta os resultados das análises de difração de Raios-X (DRX) para ambas as condições, bem como os principais produtos formados na superfície e no núcleo após um ano de exposição à solução salina.

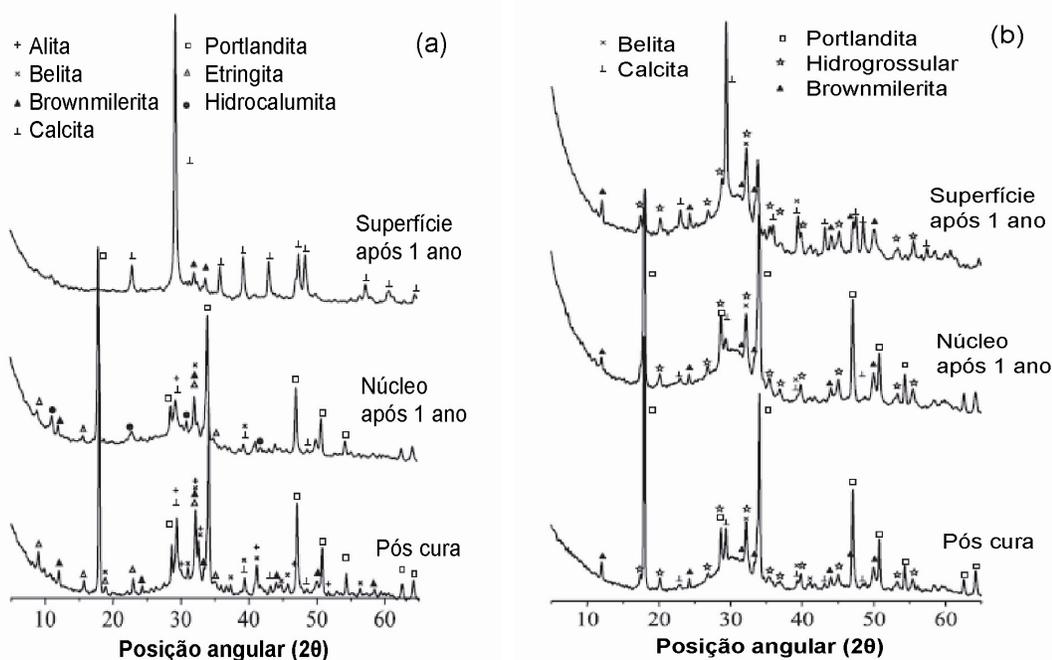


Figura 3.18. Difratogramas de Raios-X da pasta de cimento classe G exposta durante um ano a solução salina de 0,35 molar de NaCl, curadas por 30 dias em condições diferentes: (a) a 20 °C e 0,1 MPa e (b) a 80 °C 7 MPa. Fonte: Le Saoût *et al.* (2006).

Segundo o autor, a polimerização do C-S-H aumenta com a temperatura e pressão, o que eleva o grau de ligação entre as estruturas. Isto pode ser observado nas amostras curadas a elevadas temperaturas e pressões, as quais apresentaram

pouca ou nenhuma mudança na estrutura do C-S-H após um ano, tanto no núcleo quanto na superfície, o qual é identificado no difratograma da Figura 3.18 como um pico difuso entre 28° e 33° de 2θ . Ao contrário das amostras curadas em condições ambiente, que após um ano não apresentaram a presença deste composto na superfície. Contudo, em ambos os casos, na superfície ocorre a dissolução do hidróxido de cálcio e formação do carbonato de cálcio atribuído ao processo de carbonatação.

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

3.6.5. Propriedades Mecânicas da Pasta de Cimento

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

Dois parâmetros importantes relativos à alteração da resistência da pasta de cimento, quando submetida às condições de poços, são a resistência à compressão e dureza, obtidos a partir dos ensaios de compressão e microdureza Vickers, respectivamente.

No trabalho realizado por Barlet-Gouédard *et al.* (2007), os resultados da avaliação da resistência à compressão antes e após exposição à meios contendo CO_2 mostram valores de resistência muito dispersos, independente do meio com o qual a pasta de cimento estava em contato (CO_2 supercrítico úmido ou água saturada com CO_2 , sem renovação de fluido). Esta variação pode ter sido originada pela heterogeneidade das amostras devido ao processo de degradação, bem como também do processo de obtenção das amostras. Contudo, estes autores

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

Lécolier *et al.* (2007), observaram que a perda na resistência à compressão ocorre de forma mais acentuada quando é realizada a renovação de fluido, indicando que a lixiviação de íons da pasta de cimento é também um fator agravante na degradação da mesma. Depois de um ano a queda na resistência à compressão foi de cerca de 50%, sendo que é importante salientar que seus experimentos foram conduzidos somente em água sem presença de CO₂.

Resultados similares também foram encontrados por Dalla Vecchia (2009), ou seja, a queda de resistência observada foi de aproximadamente 35% após 56 dias de exposição da pasta de cimento ao CO₂ úmido e de 55% em água saturada com CO₂. Salienta-se que Dalla Vecchia (2009) realizou os ensaios de degradação a 150 °C, temperatura em que ocorre o fenômeno de retrogressão térmica da pasta de cimento.

A Figura 3.19 (a) apresenta os resultados de resistência à compressão obtidos por Barlet-Gouédard *et al.* (2007), a Figura 3.19 (b) os resultados de Lécolier *et al.* (2007) e a Figura 3.19 (c) os dados de Dalla Vecchia (2009).

Com relação à variação de dureza da pasta de cimento, Kutchko *et al.* (2007) observaram que ocorre um incremento na dureza de 64 HV/0,1 para 127,5 HV/0,1 do núcleo da pasta de cimento não alterada para a região de precipitação de carbonato de cálcio e um decréscimo de dureza para 25 HV/0,1 na região que sofre bicarbonatação decorrente da exposição da pasta de cimento ao CO₂.

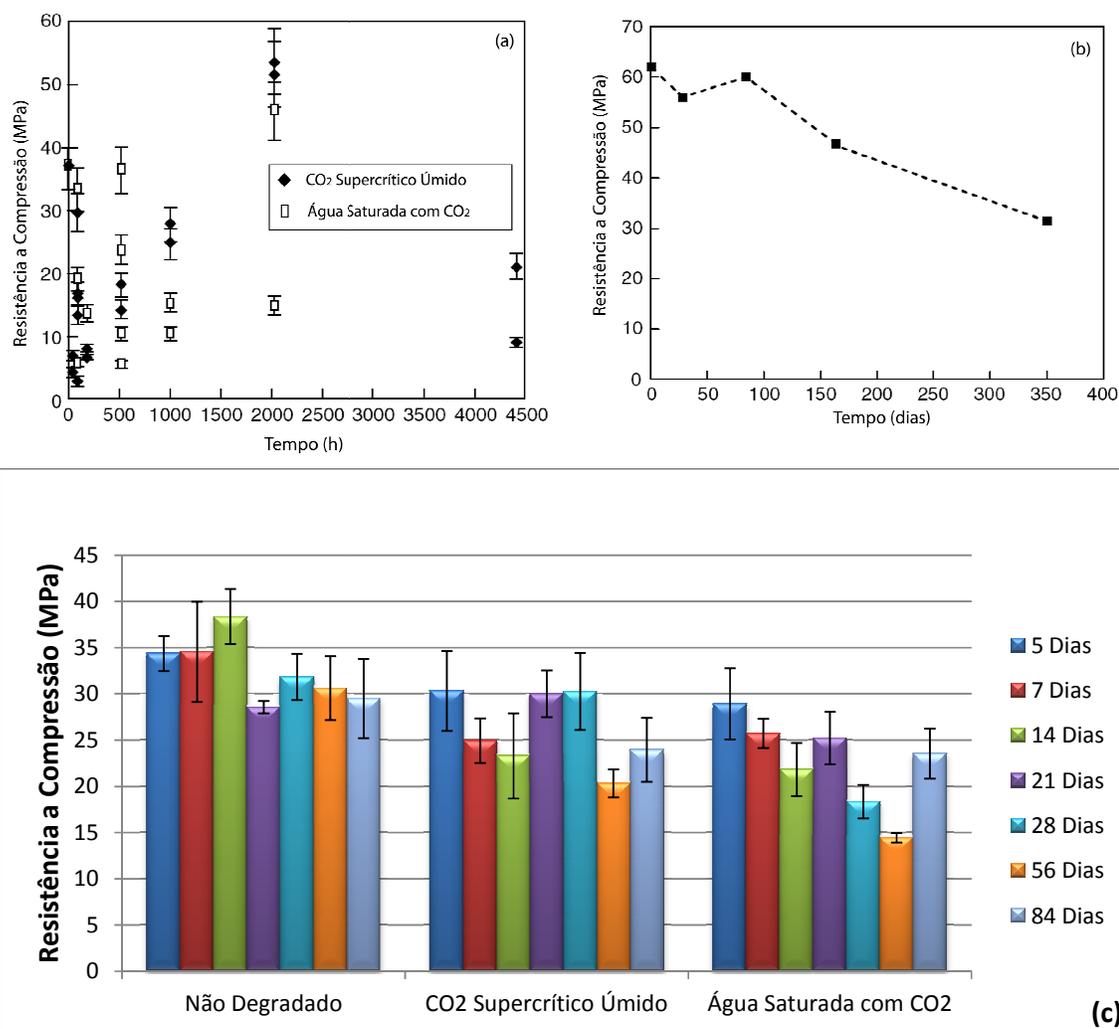


Figura 3.19. Resultados de resistência à compressão da pasta de cimento classe G ao longo do tempo de exposição ao CO₂ supercrítico. Fontes: Barlet-Gouédard *et al.* (2007) (a), Lécolier *et al.* (2007) (b) e Dalla Vecchia (2009) (c).

Dalla Vecchia (2009) obteve resultados similares, determinou uma dureza na zona carbonatada de 111 HV/0,1 para o caso de exposição da pasta de cimento em água saturada com CO₂ e de 107 HV/0,1 para o caso de exposição em CO₂ supercrítico úmido, enquanto que o cimento inalterado apresentou uma dureza média de 59 HV/0,1.