

ESCOLA POLITÉCNICA

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

ROGER BRAUN LEDESMA

# CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS SINTÉTICAS NA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G E DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul



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

Cinzas Volantes e Zeólitas Sintéticas na Composição da Pasta de Cimento Classe G e Degradação por CO2 em Condições de Armazenamento Geológico de Carbono

#### CANDIDATO: ROGER BRAUN LEDESMA

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.

Cleanie (sta)
DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA
Akepal Rin
DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - CO-ORIENTADOR
BANCA EXAMINADØRA
15 Martin
DRA. LISIANE MORFEO TAVARES - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS
Sund
DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - BOLSISTA PÓS DOC - PNPD, DA ESCOLA
POLITÉCNICA - PUCRS
Senteura Dedants.
DRA. BERENICE A. DEDAVID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS



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

#### L473c Ledesma, Roger Braun

Cinzas Volantes e Zeólitas sintéticas na composição da pasta de cimento classe G e degradação por CO2 em condições de armazenamento geológico de carbono : Dissertação de Mestrado / Roger Braun Ledesma . – 2018.

122 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria Costa. Co-orientadora: Profa. Dra. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Armazenamento geológico de CO2. 2. zeólitas e cinzas volantes. I. Costa, Eleani Maria. II. Pires, Marçal José Rodrigues. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a). Bibliotecário responsável: Marcelo Votto Texeira CRB-10/1974



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

# CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS SINTÉTICAS NA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G E DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

## ROGER BRAUN LEDESMA

Arquiteto & Urbanista Especialista em Engenheira de Segurança do Trabalho

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

> Porto Alegre Janeiro, 2018



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

# CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS SINTÉTICAS NA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G E DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

## ROGER BRAUN LEDESMA

Arquiteto & Urbanista Especialista em Engenheira de Segurança do Trabalho

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ELEANI MARIA DA COSTA COORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL RODRIGUES PIRES

> 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.

Porto Alegre Janeiro, 2018

"A maneira mais fácil e mais segura de vivermos honradamente consiste em sermos, na realidade, o que parecemos ser."

Sócrates.

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Helvetia Braun Ledesma e ao meu saudoso pai Ayr Andrade Ledesma, que sempre me apoiaram em busca do conhecimento.

### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos muitos colegas e amigos que me apoiaram neste trabalho.

À minha mãe Helvetia Braun Ledesma, pelo incentivo durante todo o processo deste trabalho.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleani Maria da Costa, sempre atenciosa e dedicada comigo.

Ao meu coorientador, Prof<sup>a</sup> Dr Marçal R. Pires, pelo auxílio na compreensão das zeólitas e pelo apoio dado ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de materias da PUCRS que me ajudaram na confecção dos moldes dos corpos de prova.

À Natália F. Lopes, que me ajudou na utilização dos equipamentos do IPR-Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais da PUCRS, sempre disposta a ajudar no que fosse necessário dentro do laboratório.

Aos professores do curso de mestrado do PGETEMA que mostraram um grande conhecimento em suas áreas de pesquisa e contribuíram para este trabalho.

E ao meu amigo, Rafael Goularte Ortiz, que me incentivou a fazer este trabalho desde o começo.

O presente trabalho foi alcançado em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).

Muito obrigado a todos!

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SIGLAS	XII
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivos Específicos	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1. Emissões de CO <sub>2</sub>	8
3.2. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	10
3.3. Efeito do CO <sub>2</sub> na Presença de Água	12
3.4. Armazenamento Geológico de CO2	15
3.5. Poços Para Injeção de CO2	17
3.6. Cimentos Portland Empregados na Cimentação de Poços de Petróle	e 20
3.7. Degradação Química em Presença de CO $_2$ da Pasta de Cimento de F	oços
de Petróleo	24
3.8. Adição de Material Pozolânico no Cimento Portland	
3.8.1. Cinzas Volantes Oriundas da Combustão do Carvão	31
3.8.2. Zeólitas	39
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1. Preparação dos Corpos de Prova	45
4.1.1. Preparação das Pastas de Cimento	45
4.1.2. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova	54
4.2. Ensaios de Degradação em Presença de CO <sub>2</sub>	55
4.3. Caracterização dos Corpos de Prova	57
4.3.1. Medida da Profundidade da Camada Alterada Quimicamente	58

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.3.3. Difração de Raios X (DRX)	58
4.3.4. Resistência à Compressão	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. Profundidade da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimer	nto pelo
CO <sub>2</sub>	60
5.2. Alterações Microestruturais Devido à Interação Química da Pasta d	le
Cimento com o CO <sub>2</sub>	65
5.3. Difração de Raios X (DRX)	
5.4. Resistência à Compressão	
6. CONCLUSÕES	91
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

### LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu,2002)11
Figura 3.2. Massa específica do CO <sub>2</sub> em função da temperatura e pressão. (Bachu,2000)12
Figura 3.3. Níveis de CO <sub>2</sub> atmosféricos e o pH oceânico Adaptado de Richard Freely (NOAA, 2017), Pleter Tans, NOAA/ERSL (https://www.pmel.noaa.gov/co2/file/Hawaii+Carbon+Dioxide+Time- Series)
Figura 3.4. Diagrama de fases da água. Adaptado dehttp://www.chemicalogic.com/download/phase_diagram.pdf14
Figura 3.5. Solubilidade do CO₂ em água em função da pressão e temperatura, dados experimentais ♦ resultados calculados por modelo termodinâmico. Adaptado de Hangax (2005)15
Figura 3.6. Formas de Armazenamento geológico de Carbono (Machado <i>et, al.,</i> 2009)
Figura 3.7. Processo de cimentação de um poço de petróleo. Adaptado de Gasda <i>et, al,.</i> (2004)
Figura 3.8. Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: Lécolier et al.(2007)
Figura 3.9. Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland com o tempo. a) C <sub>3</sub> S e b) C <sub>2</sub> S. Adaptado de Nelson (1990)22
Figura 3.10. Cristais de hidróxido de cálcio euédrica em uma matriz de C-S-H após um dia de hidratação do cimento Portland classe G em 30°C de temperatura (Rochelle <i>et al.</i> , 2004)23
Figura 3.11. Hidratação da pasta de cimento. A) Etringita em pasta de cimento. B) Cristal de Portlandita. C) Silicato de Cálcio. (Tashima M. 2012). Acesso em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678- 86212012000200010
Figura 3.12 Formas possíveis de vazamentos na região do poco: entre o tubo de

Figura 3.12. Formas possíveis de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e ocimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimentocomo um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultadoda corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f).

Imagem:	Schlumberger,	http://www.offshore-
mag.com/articles/p	rint/volume-77	

- Figura 3.13. Alterações microestruturais na pasta de cimento Classe Gapós reações com CO<sub>2</sub>. Fonte: Dalla Vecchia (2009)......26

- Figura 3.18. Imagens ópticas do cimento Classe H com adição de cinzas volantes (35:65 v/v) exposto ao CO<sub>2</sub> supercrítico e salmoura saturada de CO<sub>2</sub> a 50° C e 15 MPa. O anel é limite de cimento carbonatado. A mancha preta na amostra de 9 dias é da fita adesiva. Kutchko *et. al* (2009)......37
- Figura 3.20. Unidade estrutural básica das Zeólitas (Adaptado Sardá, 2006)......39
- Figura 3.21. Microestrutura de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0%, 5%, 10%, 15% and 20% em peso) após 28 dias (Kocak, Tascı e Kaya, 2013)......42
- Figura 3.22. Resistência à flexão de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0%, 5%, 10%, and 20% em peso) para diferentes idades (Kocak, Tascı e Kaya, 2013)......43

Figura 3.23. Resistência à compressão de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0%, 5%, 10%, 15% and 20% em peso) para diferentes idades (Kocak, Tasci e Kaya, 2013)......43

Figura 4.1. Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento......47

Figura	4.3.	Espectro	EDS	da	zeólita	4A	1	Fonte:
	Autor							49

Figura 4.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da zeólita comercial 4A-2 utilizadas neste trabalho......50

Figura 5.1. Corpos de prova após 7 dias no reator imersos em água saturada com CO<sub>2</sub> a 15 MPa e 90°C......61

Figura 5.2. Corpos de prova após 14 dias no reator imersos em água saturada com CO<sub>2</sub> a 15 MPa e 90°C.....62

- Figura 5.3. Profundidade da camada alterada quimicamente das apstas de cimento endurecidas após 7 e 14 dias de imersão em água saturada com CO<sub>2</sub> a 15 MPa e 90°C......63
- Figura 5.4. Imagens de MEVdo núcleo inalterado da seção transversal do corpo de prova com 5% de Zeólitas 4A-1 após 7 dias no reator......66
- Figura 5.5. Imagens de MEV da seção transversal próximo da interface da região carbonatada e o núcleo do corpo de prova (zona de interface) com adição de 5% de zeólitas 4A-1 após 7 dias no reator......67
- Figura 5.6. Imagens de MEV do núcleo inalterado da seção longitudinal do corpo de prova com 10% de Zeólitas 4A-1 após 14 dias no reator......68
- Figura 5.7. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-1 (zona de interface) após 7 dias no reator......69
- Figura 5.8. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-1 (zona de interface) após 14dias no reator......70
- Figura 5.9. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-2 após 7 dias no reator......72
- Figura 5.10. Imagens de MEV do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-2 (zona de interface) após 14 dias no reator......73
- Figura 5.12. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova (zona de interface) com 5% de cinzas volantes após 7 dias no reator......76

Figura 5.17. Difratogramas (DRX) do núcleo da pasta padrão e camada degradada por 21 dias em presença de CO<sub>2</sub> (Autor: Moraes, 2012)......81

Figura 5.22. Difratograma da pasta de cimento com adição de 10 % de zeólitas 4A-2 após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> no reator......85

Figura 5.24. Difratograma da pasta de cimento com adição de 10 % de Cinzas Volantes após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>......86

Figura 5.26. Imagens dos corpos de prova após ruptura por compressão......90

#### LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.2. Composição químicadas cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA-UB) obitida por Espectrometria de flurescência de raios X (FRX). Fonte: Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRSTabela 4.2.1. Valores de resistência à compressão e as taxas de variação da resistência à compressão das argamassas de cimento (Meral O, 2012)..33
- Tabela 3.4. Pasta de Cimento e definição das propriedades do cimento. Fonte:

   Sediće Pašić (2015)......44
- Tabela 4.1. Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela HolcimdoBrasilS.A.Evaloresestipulados9831......46
- Tabela 4.3. Parâmetros de conformidade da Zeólita 4A-2 comercial conforme fabricante. Fonte: Cardoso (2015)......51

# LISTA DE SIGLAS

А	Aragonita (CaCO <sub>3</sub> )
API	American Petroleum Institute
ARS	Alta Resistência à Sulfatos
С	Calcita (CaCO <sub>3</sub> )
CCS	Carbon Capture and Storage
CPP	Cimento Portland para Poços Petrolíferos
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DOE	US Department of Energy
EDS	Espectroscopia de raios X por Energia Dispersa
EOR	Enhanced Oil recovery
GEE	Gases de Efeito Estufa
IAEA	Internatinal Atomic Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
Р	Portlandita
Q	Quartzo
SEM	Scanning Electron Microscopy
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
V	Vaterita (CaCO <sub>3</sub> )
WEO	World Energy Outlook
XRD	X-ray Diffraction

#### RESUMO

LEDESMA, Roger Braun. CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS SINTÉTICAS NA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G E DEGRADAÇÃO POR CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO. Porto Alegre. 2018. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Desenvolver tecnologias para a captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> tem sido um desafio constante da comunidade científica na busca de soluções que possam reduzir os impactos ambientais provocados pela liberação desde gás na atmosfera. Porém, seu armazenamento em poços depletados de petróleo tem se mostrado o ponto mais desafiador, pois os materiais aplicados nestes poços podem sofrer degradação na presença de CO<sub>2</sub> em estado supercrítico e em altas pressões. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da pasta de cimento classe G, utilizada na cimentação e tamponamento dos poços, em condições de armazenamento geológico de carbono com substituição de parte do cimento por materiais pozolânicos. O material utilizado foi as cinzas volantes, oriundas da queima de carvão mineral da Usina Termoelétrica de Candiota, e zeólitas 4A comerciais sintéticas (4A-1 e 4A-2). Os teores utilizados das pozalanas em substituição ao cimento foram 5% e 10% em massa. O meio em que foram submetidas as amostras foi de água saturada com CO<sub>2</sub>a 15 MPa de pressão a 90° C por 7 e 14 dias. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Difração de Raios X (DRX) e o teste de resistência à compressão foram as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Os resultados obtidos mostram que o uso de cinzas volantes aumentou aos 14 dias a resistência à compressão das amostras, principalmente para maior a porcentagem de substituição do cimento por este material (10%), porém a camada alterada quimicamente aumentou. Quando utilizadas as zeólitas 4A-1, notou-se uma menor resistência à compressão que a pasta padrão, mas a camada degradada reduziu. No caso das zeólitas 4A-2, foi constatada a perda significativa de resistência à compressão dos 7 para 14 dias, principalmente para a amostra contendo 10% dessa zeolita, sendo que a camada alterada quimicamente também reduziu.

Palavras-Chaves: CO<sub>2</sub> supercrítico, cimento classe G, degradação do cimento, cinzas volantes, zeólitas 4A, armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

#### ABSTRACT

LEDESMA, Roger Braun. FLY ASH AND SYNTHETIC ZEOLITES IN THE COMPOSITION OF CLASS G CEMENT PASTE AND CO<sub>2</sub> DEGRADATION IN CONDITIONS OF CARBON GEOLOGICAL STORAGE. Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Developing technologies for the capture and geological storage of CO<sub>2</sub> has been a constant challenge of the scientific community in the search for solutions that can reduce the environmental impacts caused by the release of this gas into the atmosphere. However, its storage in depleted oil wells has been shown to be a very important point, since the materials applied in wells can suffer degradation in the presence of CO<sub>2</sub> in the supercritical state and at high pressures. The objective of this work is to evaluate the performance of the class G cement paste used in cementation of wellbore under conditions of geological carbon storage with replacement of part of the cement by pozoanic materials such as fly ash from the fossil fuel burning of the Candiota Thermoelectric Plant, and synthetic zeolites (4A-1 e 4A-2). The contents of the pozalanas used in substitution of the cement were 5% and 10% in weight. The medium in which samples were submitted for degradation tests was CO<sub>2</sub> saturated water at 15 MPa pressure and 90 °C for 7 and 14 days. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and compressive strength tests were the characterization techniques used in this work. The results showed that the use of fly ash increased the compressive strength of the samples after 14 days, mainly for higher percentage of cement replacement by this material (10%), but its chemical degraded layer increased. In case of zeolites 4A-1 use, a lower compressive strength was observed compared to the standard paste, but the degraded layer was reduced. When zeolites 4A-2 were used significant loss of compressive strength was observed from 7 to 14 days, mainly for the proportion of the mixture of 10% and its degraded layer also reduced.

**Key-words:** supercritical CO<sub>2</sub>, cement class G, cement degradation, fly ash, zeolites 4A, geological storage of CO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos meios alternativos existentes para a redução de CO<sub>2</sub> na atmosfera é a captura e o armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage* – CCS), em poços depletados, que tem dispertado grande interesse para o mundo tanto sob o ponto de vista econômico quanto ambiental, de acordo com os dados do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) e *US Department of Energy* (DOE). Esta tecnologia baseia-se na captura e na separação de CO<sub>2</sub> nas fontes emissoras antes da liberação na atmosfera. Após esta etapa, o gás é injetado em poços de petróleo e gás depletados que variam de uma profundidade de 800 a 6500 m. Além destas formações rochosas, ainda os aquíferos salinos e camadas de carvão profundas constituem também importantes opções para armazenamento (Cunha e Santarosa, 2006; Gozalpour *et al.*, 2005).

Com esta prática (CCS) pode-se realizar a recuperação avançada de óleo e gás dos reservatórios e extrair metano adsorvido nas camadas de carvão (Ketzer, 2006). Porém, para se atingir os objetivos esperados com esta tecnologia de mitigação devese estudar mais as técnicas, tanto da resistência quanto da segurança dos materiais usados na construção destes poços. A pasta de cimento, classe G ou classe H, normalmente usada no isolamento entre a perfuração do poço e o tubo de aço, deve garantir a total estanqueidade e integridade da estrutura do poço por longos períodos de tempo (Cailly *et al.*, 2005).

A pasta de cimento classe G ou classe H é quimicamente instável em ambientes ricos em CO<sub>2</sub>, devido à ocorrência de reações químicas de alguns componentes da pasta endurecida com o ácido carbônico, que promovem a degradação da pasta em nível acelerado (Barlet Gouédard *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009, Kutchuko *et al.*, 2008; Moraes, 2012 e 2016). Estes cimentos possuem características químicas diferentes do cimento comum conforme a NBR 9831, 2006, justamente para suportar o

ambiente de altas temperaturas e pressões que irá ficar.

Vários aspectos influenciam a degradação da pasta de cimento, como a pressão e a temperatura, que variam de acordo com a profundidade do poço. Devido as condições geológicas a temperatura e a pressão de um poço podem atingir 175°C e até 75 MPa, respectivamente (van der Meer *et al.*, 2005).

O processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO<sub>2</sub> ocorre basicamente em três etapas. Na primeira etapa o CO<sub>2</sub> dissolvido na água de formação reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e com silicato de cálcio hidratado (C-S-H) da pasta de cimento dissolvendo-os e produzindo uma região de alta porosidade (zona de dissolução). Na segunda etapa ocorre a reação dos íons de cálcio originários da dissolução do (Ca(OH)<sub>2</sub>) com o CO<sub>2</sub> dissolvido em água, precipitando carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) nos poros da pasta de cimento, resultando em um material de baixa porosidade e alta dureza (região carbonatada). No entanto, à medida que o Ca(OH)<sub>2</sub> 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, criando uma zona de elevada porosidade. Esta é a terceira etapa do processo de degradação da pasta de cimento, conhecida como bicarbonatação (Barlet Gouédard *et al.*, 2007; Kutchuko *et al.*, 2008).

Vários autores, como Oltulu e Sahin (2013) do departamento de Engenharia Civil da Universidade de Ataturk na Turquia, estão pesquisando a modificação das pastas de cimento Portland visando alcançar uma maior resistência à degradação química e a resistência mecânica à compressão e à absorção de água por capilaridade com a adição de micro e nanopartículas de vários materiais como TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cinzas volantes, nanotubos de carbono e nanoargilas. Oltulue e Sahin (2013) em seu estudo mostram que a adição de 0,5%, 1,25% e 2,5% em peso dos ligantes (cinzas volantes e vários minerais) para todas as misturas produziu resultados distintos, sendo que a adição de 1,25% se mostrou o melhor resultado em relação à resistência de compressão. A utilização de pó de nanosílica com presença de Na em teor de 1,25% melhorou a resistência à compressão em comparação com a amostra sem adição de nanopartículas.

Adicionalmente, pesquisas têm sido realizadas na busca de soluções para minimizar ou evitar a degradação da pasta de cimento aplicada em poços para armazenamento geológico de carbono (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008; Hastenpflug, 2012; Santra e Sweatman, 2011, Moraes, 2016). Dentre as alternativas, a inclusão de material pozolânico tem sido apontada como uma solução, uma vez que pode diminuir a permeabilidade e a quantidade da portlandita. Composto principalmente por SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o material pozolânico reage com a portlandita para formar C-S-H secundário, reduzindo ainda mais o teor de água na pasta de cimento e diminuindo a relação Ca/Si formando uma cadeia de C-S-H mais longa, o que aumenta a resistência mecânica e diminui a permeabilidade da pasta endurecida (Abid *et al.* 2015; Bai *et al.*, 2015; Brandl *et al.*, 2010; Lesti *et al.* 2013; Santra *et al.*, 2009).

Zhang e Talman (2014) estudaram a reação de carbonatação de cimento classe G e duas misturas de cimento/cinzas volantes em solução salina com NaCl 0,5 M a 53 °C e pressão de 10 MPa, com tempos de reação de 3, 7, 14, 28 e 84 dias. Os resultados dos testes de degradação indicaram que o material pozolânico poderia ser útil no reforço do cimento, melhorando a resistência ao ataque ácido por CO<sub>2</sub>, embora estes autores salientam que são necessários mais estudos para confirmar esta conclusão.

Os materiais pozolânicos podem ser divididos em naturais e artificiais (NBR 12653/1992; Monteiro *et al.*, 2002; entre outros). Pozolanas naturais são aquelas cuja origem é vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (cerca de 65% de SiO<sub>2</sub>) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica (NBR 12653/1992), e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais.

As zeólitas são aluminossilicatos com arranjo estrutural composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO<sub>4</sub> e SiO<sub>2</sub>, unidos entre si por átomos de oxigênio. A sua estrutura apresenta canais e cavidades, nas quais se encontram moléculas de água e cátions trocáveis. As zeólitas mais utilizadas são as 4A com estrutura cristalina. Elas apresentam uma vasta gama de uso como sorventes para remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas,

desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis, e agente suavizante de adubo e de detergentes, entre outras (Damasceno e Luz, 1995). As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, devido a este resíduo sólido possuir altos teores de sílica e alumínio (Vadapalli *et al.*, 2010). Ainda são utilizadas na mistura com cimento classe G e argamassas por serem materias pozolânicos.

Neste trabalho, cinzas volantes ou zeólitas são substituídas em porcentagens ao cimento Portland classe G a fim de melhorar o desempenho a degradação da pasta frente ao ataque do CO<sub>2</sub>, simulando condições de armazenamento geológico de carbono, em termos de temperatura e pressão.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento da pasta de cimento Portland classe G, com a substituição de porcentagens do cimento por cinzas volantes e zeólitas sintéticas, na presença de água saturada com CO<sub>2</sub>, simulando em um reator as condições de um poço de injeção de CO<sub>2</sub> para fins de armazenamento geológico de carbono.

### 2.1. Objetivos Específicos

 Avaliar a porcentagem de degradação da pasta de cimento por CO<sub>2</sub> na temperatura de 90°C e pressão de 15 MPa, com o uso de cinzas volantes e dois tipos de zeólitas sintéticas em porcentagens distintas.

 Caracterizar e avaliar as mudanças microestruturais da pasta de cimento após o processo de degradação por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX);

- Comparar as alterações nas propriedades mecânicas de resistência à compressão antes e após degradação das pastas com e sem a presença de zeólitas e cinzas volantes.

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Emissões de CO<sub>2</sub>

A concentração de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> na atmosfera tem aumentado de aproximadamente 277 partes por milhão (ppm) em 1750 (Joos e Spahni, 2008), desde o início da Era Industrial, a 406,47 ppm em 2017 (NOAA, 2017), com médias diárias pela primeira vez acima de 400 ppm na estação de Mauna Loa, Havaí, em maio 2013 (Scripps, 25 de maio de 2013). Esta estação detém o maior registro de medições diretas de concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> (Tans e Keeling, 2014). Estes aumentos nos níveis de dióxido de carbono se deram incialmente com os desmatamentos e o uso do solo (Ciais *et al.*, 2014). As emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis começaram antes da revolução industrial e só se tornou a principal emissora de CO<sub>2</sub> a partir de 1920 e continuou a aumentar até o presente. Emissões antropogênicas ocorreram em cima de um ciclo natural de carbono que circula carbono entre atmosfera, oceano e reservas da biosfera terrestre em escalas de dias para milênios, enquanto as trocas com reservas geológicas possuem prazos mais longos (Le Quéré *et al.*, 2014).

O Quinto Painel Intergovernamental do Relatório de Avaliação sobre Mudança do Clima (Grupo de Trabalho I) afirma que é clara a influência humana sobre o sistema climático (IPCC, 2013). Alguns impactos do aumento das concentrações de GEEs (gases de efeito estufa) podem ser lentos para serem aparentes, uma vez que a estabilidade é uma característica inerente da interação climática, sistemas ecológicos e sócio-econômicos. Pois mesmo após a estabilização da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>, o aquecimento antropogênico e a elevação do nível do mar continuariam por vários séculos devido à escala de tempo associada a processos e correções climáticas (CO<sub>2</sub> *Emissions From Fuel Combustion*, 2013).

Mudanças nos sistemas climáticos seriam irrevers íveis no decorrer de uma vida humana devido ao longo tempo do  $CO_2$  na atmosfera. Estabilizar a concentração de GEE em qualquer nível exigiria uma grande redução de  $CO_2$  em relação ao atual. Quanto mais cedo for escolhido o nível de estabilização, mais cedo deve começar a baixar o nível deste gás. O uso de energia representa de longe a maior fonte de emissões entre as atividades que produzem gases com efeito de estufa. Ações como a agricultura produzem menores quantidades de gases, provindo dos rebanhos de animais e cultivo de arroz gerando principalmente o  $CH_4$  e o  $N_2O$ . Os processos industriais não relacionados com a energia também produzem principalmente gases fluorados e  $N_2O$ , mas em menores quantidades. O  $CO_2$  a partir da energia representa cerca de 3/4 das emissões de GEE e 60% das emissões globais. Esta porcentagem varia em cada país devido à estrutura de diversidade nacional ( $CO_2$  *Emissions From Fuel Combustion*, 2013).

O aumento da demanda de energia subiu devido ao crescimento mundial, sendo que o total de energia consumida baseada em combustíveis fósseis mais que drobrou entre 1971 e 2011. Apesar do crescimento da energia não fóssil (como a nuclear e a hidrelétrica), consideradas como não emissores, a porcentagem de combustíveis fósseis dentro da oferta mundial de energia ficou relativamente inalterada ao longo de 40 anos. Em 2015, fontes fósseis responderam por 82% do total do suprimento de energia global. A crescente demanda de energia por combustíveis fósseis são uma peça fundamental na curva ascendente de emissões de CO<sub>2</sub>. Desde a Revolução Industrial, as emissões partiram de praticamente zero para 32,3 Gt de CO<sub>2</sub> em 2015 (IEA, CO<sub>2</sub> *Emissions From Fuel Combustion* - Highlights, 2017).

No Brasil, o indicador de emissões é de 1,59 tCO<sub>2</sub>/tep (tonelada equivalente de petróleo), 63% do indicador mundial, em razão de maior presença de fontes renováveis na sua matriz energética. Alguns países são opostos extremos comos os países do Golfo Pérscico, em que suas matrizes são eminentemente fósseis. Na Arábia Saudita, petróleo e gás natural respondem por 100% da matriz, enquanto em Moçambique as fontes renováveis correspondem a 90% (uso de lenha para cocção de alimentos) e de 97,7% da matriz energética (energia hidráulica). Alguns países dependem somente de uma só fonte, como o Paraguai que tem 100% da matriz elétrica por energia hidráulica.

Na África do Sul, o carvão mineral ocupa 93,7% da matriz energética (Energia do Mundo, Ministério de Minas e Energia, 2015).

A China continua sendo o maior emissor de  $CO_2$  no mundo com 8.523,5 Mt anual seguido pelos Estados Unidos com 5.127,2 Mt e o mundo produzum total de 31.890 Mt de  $CO_2$ , isto em 2013 (Energia do Mundo, Ministério de Minas e Energia, 2015).

Para o médio prazo, no Cenário de Novas Políticas, o *World Energy Outlook* (WEO, 2013) projeta que emissões globais de CO<sub>2</sub> da queima de combustíveis continuariam a crescer ininterruptamente, embora a uma taxa mais baixa, alcançando 37,2 Gt de CO<sub>2</sub> até 2035. É uma melhora, mas ainda leva a um aumento da temperatura a um longo prazo de 3,6°C, bem acima da meta de 2°C acordado pelas partes na *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) (CO<sub>2</sub> *Emissions From Fuel Combustion*, 2013).

#### 3.2. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Este gás, atualmente em 406,74 ppm na atmosfera, se faz necessário ao ecossistema do planeta e é de suma importância para a vida dos animais e a fotossíntese das plantas. Ele está se tornando danoso devido à queima de combustíveis fósseis na geração de energia elétrica e atividades industriais que estão aumentando de modo significativo à concentração deste gás na atmosfera (NOAA, 2017).

O estado físico do CO<sub>2</sub> muda em função da pressão e temperatura conforme mostra a Figura 3.1. Nas condições normais de temperatura e pressão o CO<sub>2</sub> está no estado gasoso, mas em baixas temperaturas o CO<sub>2</sub> é sólido (gelo seco).



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

Conforme Van der Meer (2005), a profundidade média dos reservatórios de óleo e gás atuais é de 1500m e 80% deles estão em uma profundidade acima de 800 m. A maior temperatura registrada em poços foi de 280 °C a uma profundidade de 7800 m e a máxima pressão foi perto de 140 MPa. Nestas condições o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico.

O estado supercrítico ocorre, conforme mostra o gráfico da Figura 3.1, a partir da temperatura de 31,1°C e pressão de 7,38 MPa. O CO<sub>2</sub> neste estado é inerte, não oferece riscos de reações secundárias como degradação química e oxidação, não é explosivo e não é tóxico (Maul, 2000). Neste estado não é possível distinguir as suas fases, pois ele apresenta características tanto de líquido quanto de vapor. Ele se torna um fluído que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém a sua densidade pode ser maior que a da água no estado líquido (IPCC, 2005).

O gráfico da Figura 3.2 mostra a variação da massa específica do  $CO_2$  de em função da temperatura e pressão no estado supercrítico. Neste estudo foi utilizada a temperatura 90°C e a pressão de 15 MPa (destacada na Figura 3.2), em que a massa específica é cerca de 390 kg.m<sup>-3</sup>.



Figura 3.2. Massa específica do CO<sub>2</sub> em função da temperatura e pressão. Bachu (2000).

### 3.3. Efeito do CO<sub>2</sub> na Presença de Água

Conforme alguns trabalhos, mais de um terço do  $CO_2$  emitido pela ação humana foi absorvido pelos oceanos nos últimos 50 anos. Essa enorme quantidade de carbono está modificando a estrutura química da água do mar. A principal consequência é que o  $CO_2$  diminui o pH da água. Quanto menor o pH, mais ácida a água fica. A cada dia, 24 milhões de toneladas de  $CO_2$  são absorvidas pelos oceanos, ou cerca de um quarto de todas as emissões de  $CO_2$  (IAEA, 2013).

Segundo Madsen (2015), houve um aumento de 26% da acidez dos oceanos desde os níveis pré-industriais como resultado da liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera e a atual taxa de acidificação dos oceanos é 10 vezes mais rápida do que a de qualquer outro período nos últimos 55 milhões de anos. Na Figura 3.3 está o gráfico da variação do pH oceânico e os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera.



Figura 3.3. Níveis de CO<sub>2</sub> atmosféricos e o pH oceânico. Fonte: NOAA, 2017.

O estado físico da água varia de acordo com as condições de pressão e temperatura a qual está submetida. Na Figura 3.4 é mostrado o diagrama de fases da água para o melhor entendimento.



Figura 3.4. Diagrama de fases da água. Fonte: Hangx (2005).

A dissolução do CO<sub>2</sub> na água envolve várias reações químicas entre CO<sub>2</sub> dissolvido e gasoso formando 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; Kutchko *et al.*, 2007). Estas reações químicas estão descritas a seguir:

$\text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(aq)}$	(3.1)
$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$	(3.2)
$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_{3^-(aq)}$	(3.3)
$HCO_{3^{-}(aq)} \leftrightarrow H_{(aq)} + CO_{3^{2^{-}}}$	(3.4)

Conforme van der Meer *et al.* (2005), a solubilidade do  $CO_2$  na água é um parâmetro de suma relevância (Figura 3.5), sendo que esta aumenta com a pressão e diminui com a temperatura do meio em que se encontra. Entretanto, a presença de sais na água leva a uma redução da solubilidade do  $CO_2$  na água.



Figura 3.5. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em água em função da pressão e temperatura, ■ dados experimentais ♦ resultados calculados por modelo termodinâmico. Fonte: Hangx (2005).

#### 3.4. Armazenamento Geológico de CO2

O armazenamento geológico de carbono pode ser definido como sendo a separação e captura de CO<sub>2</sub> seguida de sua injeção no interior de formações geológicas, nas quais deve permanecer por um longo período de tempo. Entende-se por longo tempo 1000 anos ou mais (Kutchko *et al.*, 2007).

Existem várias opções de armazenamento geológico, dentre os mais relevantes estão o uso de reservatórios ativos em processo de recuperação avançada de petróleo (EOR- *Enhanced Oil recovery*), em que se pode injetar o CO<sub>2</sub> em uma extremidade do poço fazendo assim que o óleo fique menos viscoso podendo ter uma melhor permeabilidade nos póros da rocha (Bai *et al.,* 2016). Este processo ainda implica em recuperação avançada de gás metano (ECBM- *Enhanced Coal Bed Methane)*. Ainda, há como alternativa os aquíferos salinos profundos (*offshore e onshore*) e os reservatórios depletados de petróleo e gás. Os aquíferos salinos correspondem a maior

capacidade de armazenamento dentre todos com até 10.000 GtCO<sub>2</sub> e os reservatórios depletados de petróleo e gás podem atingir níveis de até 900 GtCO<sub>2</sub> (IPCC, 2005; Benson, 2005; Gale, 2004). A Figura 3.6 ilustra as principais formas de armazenamento geológico de carbono.



Figura 3.6. Formas de armazenamento geológico de Carbono. Fonte: Young, 2004.

A captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> são compostos basicamente por três etapas que são a captura, o transporte e o armazenamento (Van der Meer, 2005).

 Captura do CO<sub>2</sub>: Vários processos industriais, emitem grandes quantidades de emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera através da geração de energia elétrica em termoelétricas a carvão e gás, indústrias de produção de cimento, refinarias, entre outras. O CO<sub>2</sub> é capturado na fonte emissora antes de ser lançado à atmosfera e tem um grande efeito na redução de gases de efeito estufa. Esta etapa é viável, pois esta atividade já é utilizada pela indústria do petróleo a décadas. Para se atingir as condições adequadas de transporte e armazenamento é realizada uma etapa de compressão para que no processo se obtenha um produto com certo índice de pureza e com uma pressão absoluta de 10 MPa.

- -Transporte de CO<sub>2</sub>: Esta etapa é necessária, pois normalmente a fonte emissora do CO<sub>2</sub> não se encontra no mesmo local onde ocorrerá o armazenamento. O transporte pode ser feito por tubulações chamadas de carbodutos, caminhões ou até navios para levar o gás até os sítios de armazenamento.
- Armazenamento de CO<sub>2</sub>: Esta etapa deve ser feita de forma que o gás não atinja a atmosfera por um período muito longo de tempo. Como já citado anteriormente, as alternativas para este tipo de armazenamento são principalmente subterrâneas como campos abandonados de óleo e gás, camadas profundas de carvão e aquíferos salinos.

Cunha e Santarosa (2006) citam que estes conceitos que envolvem transporte e injeção de CO<sub>2</sub> já são de amplo conhecimento. Esta tecnologia de injeção de enormes quantidades deste gás no interior das formações geológicas já é utilizada pelas petrolíferas para a recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*), a fim de obter um aumento na sua produção (Ketzer, 2006). No Brasil também é utilizada esta técnica, mas somente nos últimos 15 anos que o armazenamento geológico obteve alcance nas linhas de pesquisa e se mostrou uma grande alternativa para a redução das emissões.

### 3.5. Poços Para Injeção de CO<sub>2</sub>

Um poço se faz necessário para que se faça a ligação das formações geológicas onde o CO<sub>2</sub> será armazenado com a superfície. A construção de um poço para

exploração de óleo, gás ou para injeção de CO<sub>2</sub> para fins de armazenamento geológico de carbono consiste primeiramente na perfuração, em que é realizado principalmente através de uma broca rotativa refrigerada que destrói a formação rochosa. Esta refrigeração é feita através do uso de lama (na maioria das vezes bentonita) como fluído de perfuração bombeado pelo interior da broca, a qual remove a rocha cortada trazendo-a para a superfície. Após uma seção do poço ser perfurada, a broca é removida do furo, mas sem a remoção da lama de perfuração, pois ela garante a sustentação da formação rochosa. Após esta etapa, um tubo de revestimento de aço é colocado no seu interior. Após o tubo colocado no interior da perfuração, realiza-se o bombeamento da pasta de cimento (cimento, água e aditivos) para o fundo do poço por dentro do tubo 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 (Lécolier *et al.*, 2007, Lyons, 1996, Mainguy *et al.*, 2007). Na Figura 3.7 este processo está ilustrado e é chamado de cimentação do poço.



Figura 3.7. Processo de cimentação de um poço de petróleo. Fonte: Gasda et al. (2004).

Esta cimentação é a responsável por realizar o isolamento do poço com a superfície entre a tubulação de revestimento e as formações rochosas que foram perfuradas. A cimentação é provavelmente a operação mais importante no desenvolvimento de um poço de óleo ou gás e o isolamento produzido pelo anel de
cimento deve assegurar a integridade total do poço e das formações durante os períodos de exploração dos hidrocarbonetos e injeção do CO<sub>2</sub>, assim como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly *et al.*, 2005).

A lama de perfuração deve ser completamente removida do espaço anelar por meio do preenchimento com a pasta de cimento, uma vez que um isolamento incompleto pode levar a vazamentos ou menores taxas de produção.

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

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

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

A perfuração completa de um poço é realizada em várias etapas, conforme ilustra a Figura 3.8. Cada nova etapa é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, colocação de um tubo de menor diâmetro desde a superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Estas etapas se repetem até atingirem a profundidade desejada do poço (Lécolier, 2007).

Completado o período de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção CO<sub>2</sub>, o poço é então tamponado com um plugue de cimento para prevenir acidentes e vazamento de fluidos da formação para a superfície. Esta operação é conhecida como abandono de poço (Duguid, 2009; Lécolier *et al.*, 2007).



Figura 3.8. Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: ACECR, 2008.

## 3.6. Cimentos Portland Empregados na Cimentação de Poços de Petróleo

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

O cimento é especificado pelas classes A, B, C, D, E, F, G e H e qualificações normal (N), moderada resistência à sulfatos (MRS) e alta resistência à sulfatos (ARS). As classes de cimento G e H são as classes mais utilizadas para a cimentação de poços de petróleo e podem ser utilizados em poços de até 2700 m de profundidade em estado natural. Os requisitos químicos do cimento classe G, são apresentados na Tabela 3.1.

Requisitos Químicos %				Cimento Classe G
Denominação		Fórmula Química	Símbolo	ARS
Óxido de Magnésio, máx.		MgO	-	6,0
Trióxido de enxofre, máx.		SO3	-	3,0
Perda ao fogo, máx.		-	PF	3,0
Resíduo Insolúvel, máx.		-	RI	0,75
Cal livre, máx.		CaO	CaO	2,0
Ciliante Triadlaine	máx.	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	65
Silicato i ficalcico	mín.	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C₃S	48
Aluminato Tricálcico, máx.		3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	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
Equivalente alcalino total expresso como Na₂O equivalente, máx.		-	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0,75

Tabela 3.1. Requisitos químicos do cimento	classe G. Fonte:	ABNT NBR	9831 (2006) (	e API 10	)A
	(2002).				

A resistência a sulfatos é uma característica importante para os cimentos para poços de petróleo, pois os minerais de sulfatos são abundantes em formação de águas profundas. O sulfato pode se encontrar quimicamente ligado com o magnésio e sódio, no qual reage com a cal do cimento para formar hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio e sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio reage com o aluminato tricálcico do cimento para formar sulfoaluminato, que causa expansão e desagregação da pasta de cimento. (Lyons, 1996).

A hidratação dos compostos do cimento na presença de água gera o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>], sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita e o monossulfato hidratado. Nos primeiros minutos de hidratação do cimento aparecem os primeiros cristais aciculares de etringita. Algumas horas depois, grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e cristais pequenos fibrilares de silicato de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio ocupado inicialmente pela água e partículas de cimento em dissolução. Após alguns dias de hidratação e dependendo da proporção de alumina-sulfato do cimento, a etringita pode se tornar instável e se decompor para formar o monossulfato hidratado, com forma de placas hexagonais (Mehta e Monteiro, 2008). A Figura 3.9 apresenta a evolução típica

de hidratação do cimento (fases  $C_3S$  e  $C_2S$ ) com o tempo e para diferentes temperaturas (Nelson, 1990).



Figura 3.9. Evolução da hidratação das principais fases do cimento Portland com o tempo. a)  $C_3$ S e b)  $C_2$ S. Fonte: Nelson (1990).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que é amorfo, compreende cerca de 70% em massa do cimento hidratado e tem sua notação efetuada por meio de hifens para denotar incerteza estequiométrica, e tem uma função importante que é de realizar a ligação primária do material (Mehta e Monteiro, 2008; Souza, 2007). Sua fórmula química simplificada é Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e representa a fase mais significativa na determinação das propriedades da pasta de cimento. Os cristais de hidróxido de cálcio representam 20 a 25% do volume da pasta hidratada e apresentam uma estequiometria definida com grandes cristais sob a forma de prismas hexagonais (Figura 3.10). A sua morfologia pode ser afetada pelo espaço disponível, impurezas presentes no sistema e temperatura de cura (Mehta e Monteiro, 2008). A Figura 3.11 mostra os principais produtos de hidratação da pasta de cimento. Kutchko *et al.* (2007) relatam que o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) que é cristalino, compreende aproximadamente de 15 até 30% dos cimentos classes G e H hidratados.

Em temperaturas inferiores a 100°C o (C-S-H) parece um gel e é em grande

parte o responsável pela coesão e resistência mecânica do cimento hidratado (Neville, 1997; Taylor, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).



Figura 3.10. Cristais de hidróxido de cálcio euédrica em uma matriz de C-S-H apósum dia de hidratação do cimento Portland classe G em 30°C de temperatura (Rochelle *et al.*, 2004).



Figura 3.11. Hidratação da pasta de cimento. A) Etringita em pasta de cimento. B) Cristal de Portlandita. C) Silicato de Cálcio. Fonte: Tashima, 2012.

Muitos poços de petróleo atualmente são construídos por uma combinação de cimento Portland classe H ou G e aditivos.

## 3.7. Degradação Química em Presença de CO<sub>2</sub> da Pasta de Cimento de Poços de Petróleo

Sem dúvida, um dos fatores de maior preocupação com o armazenamento de CO<sub>2</sub> é a garantia da integridade dos materiais em condições de armazenamento sob longos períodos de tempo. Para que este armazenamento tenha êxito, todos os esforços possíveis devem ser feitos para garantir que o CO<sub>2</sub> não possa encontrar nenhuma maneira de retornar a atmosfera. Além disso, outras formações permeáveis (reservatórios de hidrocarbonetos) e principalmente aquíferos potáveis devem ser protegidos contra a contaminação por CO<sub>2</sub> (Contraires *et al.*, 2009).

O vazamento de  $CO_2$  pode ocorrer naturalmente em zonas de maior permeabilidade por meio de um movimento difuso e lento através da rocha selo ou, em zonas de alta permeabilidade que são associadas a atividades humanas, dentre as quais a perfuração de poços (Gasda *et al.*, 2004, Gasda e Célia, 2005). Em formações geológicas com grandes quantidades de poços perfurados, vários pontos de possíveis vazamentos podem ser criados e dessa forma é de fundamental importância estudar o efeito do  $CO_2$  na integridade dos materiais utilizados em poços (Aiken *et al.*, 2009; Duguid *et al.*, 2005; Laudet *et al.*, 2011, Scherer *et al.*, 2010; Wigand *et al.*, 2009). Segundo Aiken *et al.* (2009), três condições devem ser encontradas para que o vazamento do  $CO_2$  ocorra: é necessário ter uma fonte ( $CO_2$  injetado), uma força motriz (orientação diferencial ou empuxo) e um caminho de vazamento (que pode ser um poço com presença de defeitos). Neste último caso, o caminho para a fuga do  $CO_2$ pode ter várias formas, podendo ser resultado de uma cimentação ineficiente, falha do tubo de revestimento ou falha do método de abandono.

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

dorevestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f) conforme ilustrado na Figura 3.12 (Gasda, 2004).

Barlet-Gouédert *et al.* (2007) e kutchko *et al.* (2007) descrevem o mecanismo de degradação da pasta de cimento na presença de CO<sub>2</sub> supercrítico dissolvido na água. Misturando-se o cimento com água obtem-se uma pasta que após endurecida é composta por produtos hidratados, sendo que os mais importantes no processo de degradação são o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H).



Figura 3.12. Formas possíveis de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e ocimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimentocomo um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultadoda corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f). Fonte: Schlumberger, (1990).

A pasta de cimento na presença de CO<sub>2</sub> sofre o processo de degradação em basicamente duas etapas. A primeira é a carbonatação, na qual o CO<sub>2</sub> dissolvido na água de formação reage com o hidróxido de cálcio e com o silicato de cálcio hidratado da pasta de cimento, produzindo uma região de alta porosidade e de propriedades mecânicas inferiores (zona de dissolução, Figura 3.13). Logo após, ocorre a reação dos

íons de cálcio com o CO<sub>2</sub> dissolvido em água, precipitando carbonado de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) nos poros da pasta, resultando em um material de baixa porosidade, alta dureza e boas propriedades mecânicas (região carbonatada, Figura 3.13). As reações químicas ocorridas nesta etapa estão a seguir (Reações 3.6.1 a 3.6.4).

$$Ca(OH)_{2(s)} + 2H^{+} + CO^{2-}_{3} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2H_{2}O$$
(3.6.1)

$$C_{3.4} - S_2 - H_{8(s)} + 2H^+ + CO^{2-}_{3} \rightarrow CaCO_{3(s)} + SiO_xOH_x$$
(3.6.2)

$$Ca(OH)_{2(s)} + H^{+} + HCO_{3} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2H_{2}O$$
(3.6.3)

 $C_{3,4} - S_2 - H_{8(s)} + H^+ + HCO_3^- \rightarrow CaCO_{3(s)} + SiO_xOH_x$ (3.6.4)



Figura 3.13. Alterações microestruturais na pasta de cimento Classe G após reações com CO<sub>2</sub>. Fonte: Dalla Vecchia (2009).

As reações químicas ocorridas nesta etapa de degradação (bicarbonatação) da pasta de cimento são representadas a seguir (Equações 3.6.5 a 3.6.7).

$$CO_2 + H_2O + CaCO_{3(S)} \leftrightarrow Ca^2 + 2HCO_3 -$$
(3.6.5)

$$2H^{+} + CaCO_{3(S)} \leftrightarrow CO_{2} + Ca^{2+} + H_{2}O$$
(3.6.6)

$$C - S - H_{(S)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} SiO_{2(S)} (amorfa)$$
(3.6.7)

Rimmelé et. al. (2009) testaram o desempenho do cimento classe G a 90°C e 28

MPa, condições estas que estão na gama de especificações para aplicações de armazenamento de CO<sub>2</sub>. Os testes foram realizados em diferentes tempos: meio dia (13 h), dois dias (44 h), quatro dias (88 h), uma semana (188 h), três semanas (523 h), seis semanas (1006 h), três meses (2033 h) e seis meses (4410 h). A Figura 3.14 mostra a evolução da camada carbonatada em função do tempo de exposição aos meios ricos em CO<sub>2</sub>.



Figura 3.14. Alterações microestruturais na pasta de cimento Classe G após reações com CO<sub>2.</sub> Fonte: Rimmelé *et. al.* (2008).

Barlet-Gouédard *et al.* (2007) avaliaram a resistência à compressão antes e após exposição do cimento em dois meios de degradação com presença de  $CO_2$  (água saturada com  $CO_2$  e  $CO_2$  supercrítico úmido). Depois de seis semanas (cerca de 42 dias) de exposição ao  $CO_2$  supercrítico úmido já foi possível observar perda na resistência observada de cerca de 30%, enquanto que em solução saturada com  $CO_2$  de 65%.

Algumas alternativas para minimizar a degradação da pasta de cimento por CO<sub>2</sub> tem sido descritas na literatura.

A empresa Schlumberger Ltda. desenvolveu e patenteou um novo produto, denominado SCRC (*Schlumberger CO*<sub>2</sub> *Resistant Cement*, do inglês, Cimento Resistente ao CO<sub>2</sub> Schlumberger). Em contraste com o cimento Portland convencional, este novo cimento apresenta um limiar de carbonatação com um padrão homogêneo limitado (Barlet-Gouedard et al., 2006, 2007). O SCRC foi otimizado para ter as propriedades adequadas de expansão a temperaturas bem relevantes. Este novo cimento, cuja densidade pode ser ajustada sobre uma vasta gama, exibe um comportamento mais adequado em exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e CO<sub>2</sub> dissolvido em água pura do que o cimento Portland convencional, à medida que as condições testadas em laboratório são mais severas do que aquelas encontradas na maioria das formações geológicas reais.

Santra e Sweatman (2011) testaram um novo sistema cimentício denominado Sistema A. O Cimento Sistema A foi formulado com o objetivo de diminuir a permeabilidade e reduzir os produtos de hidratação do cimento que poderiam reagir com CO<sub>2</sub>. Os resultados mostram que todas as propriedades mecânicas desejáveis das amostras de cimento propriamente otimizadas foram mantidas durante o período de teste.

Abid *et al.* (2015) publicaram uma interessante revisão da literatura sobre a degradação da pasta de cimento para poços e apresentaram algumas maneiras para diminuir os efeitos da degradação por CO<sub>2</sub>. Os autores recomendam a adição de resíduos à base de material pozolânico na composição de cimento, incluindo cinza combustível de óleo de palma e cinza de casca de arroz, para ser usado em ambiente rico de CO<sub>2</sub>. Estes sistemas têm resistido com sucesso nos testes contra ambiente corrosivo na indústria civil e pode ser uma boa opção para o ambiente ácido.

#### 3.8. Adição de Material Pozolânico no Cimento Portland

Os materiais pozolânicos, conhecidos também como pozolanas, são materiais silicosos ou silicoaluminosos que quando misturados ao cimento Portland e na presença de água, reagem com a portlandita e formam compostos com características aglomerantes.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), os materiais pozolânicos são divididos em dois grupos quanto à sua origem, natural ou artificial, sendo considerados naturais os

materiais de origem vulcânica ou sedimentar e, artificiais os resultantes de tratamento térmico ou subprodutos industriais.

No processo de hidratação as reações envolvendo o cimento Portland, a pozolana e a água são denominadas de atividades pozolânicas, as quais são iniciadas devido a instabilidade da reatividade, da sílica e da alumina com a portlandita, gerada no sistema, através da qual são geradas reações seguidas de endurecimento da matriz e aumento da resistência mecânica. Dentre as modificações produzidas na pasta de cimento devido à adição de materiais pozolânicos, destacam-se as propriedades reológicas, micro e macroestruturais (Dal Molin, 2005 e 2011).

A principal propriedade da pozolana é sua capacidade de reagir e se combinar com a portlandita, gerando produtos estáveis (C-S-H) com características aglutinadoras. Como resultado, verifica-se a eliminação ou redução dos vazios capilares, assim como a diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio. Além disso, a pozolana contribui com a reação física na pasta de cimento (efeito fíler) e com o efeito de nucleação, agindo na velocidade de hidratação das partículas de cimento nos primeiros dias de cura (Mehta e Monteiro, 2008).

De acordo com Guedert (1989) e Santos (2006), o uso de pozolanas em adição ao cimento confere ao concreto e a argamassa características como:

- Menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);

 Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e a formação um C-S-H com menor relação CaO/SiO<sub>2</sub> de menor basicidade;

- Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

Entre outras vantagens da utilização de pozolanas em concretos com cimento Portland, estão o aumento da trabalhabilidade do material, aumento da resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado e maior impermeabilidade. Dessa forma, ao se tornar menos permeável, sua durabilidade tende a aumentar (Mehta, 1987).

Os materiais pozolânicos são classificados pela norma NBR 12653/2014 em três classes:

• Classe N: pozolanas naturais e artificiais, contemplando as argilas calcinadas em que inclui o metacaulim;

Classe C: cinza volante e materiais resultantes da combustão do carvão mineral;

• Classe E: aqueles materiais que não se enquadram na classe N ou C.

Quando se substitui parte de cimento Portland por cinza volante, cinza de casca de arroz, metacaulim, sílica ativa, entre outros, cada uma destas adições pozolânicas atua de modo distinto, de acordo com sua granulometria e atividade química ou física, em relação às suas interações com a pasta de cimento Portland.

Muitos poços de petróleo são construídos por uma combinação de cimento Portland classe H ou G e aditivos pozolânicos. Porém, são escassos os estudos conduzidos para investigar as interações entre o CO<sub>2</sub> e o cimento Portland modificado por aditivos pozolânicos em condições de armazenamento geológico de carbono.

Na indústria de petróleo, aditivos pozolânicos são especialmente adicionados ao cimento para minimizar os efeitos da retrogressão térmica do cimento que ocorre a temperaturas acima de aproximadamente 100°C (Jupe, 2008, Luke, 2004, Strazisar, 2008). Além disso, o cimento Portland modificado com pozolana é um dos tipos mais comuns de sistemas de cimento utilizados para o tamponamento de poços em campos de petróleo e gás (*American Petroleum Institute*, 1991). A adição de pozolanas também diminui a densidade das pastas e a quantidade de cimento necessária, reduzindo o custo (Kutchko *et. al.*, 2009).

Neste trabalho dois tipos de pozolanas serão adicionadas ao cimento (cinzas volantes e zeólitas), cujas características e propriedades são discutidas nos itens a seguir.

## 3.8.1. Cinzas Volantes Oriundas da Combustão do Carvão

As cinzas volantes, definidas como pozolanas artificiais, são materiais finamente divididos que resultam da combustão de carvão pulverizado ou granulado com atividade pozolânica (NBR 12653/1992). Ainda, de acordo com a mesma norma, "outros materiais" são as pozolanas não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de materiais vegetais e rejeitos de carvão mineral.

As maiores jazidas de carvão brasileiro estão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Do volume de reservas, o Rio Grande do Sul responde por 89,25%; Santa Catarina 10,41%; Paraná 0,32% e São Paulo 0,02%. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional, sendo este caracterizado pelo *rank* como sub-betuminoso (Lunkes, 2010).

Existem dois tipos básicos de carvão na natureza: vegetal e fóssil. O fóssil é formado pela decomposição da matéria orgânica (como restos de árvores e plantas) durante milhões de anos sob determinadas condições de temperatura e pressão. O vegetal é obtido a partir da carbonização da lenha. O carvão de origem fóssil é composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (FeS<sub>2</sub>) (Aneel, 2008).

A combustão do carvão fóssil, geralmente utilizada para a produção de energia elétrica, acontece em altas temperaturas, entre 1200 e 1600°C, onde são geradas as cinzas leves e pesadas. Cinzas volantes são as cinzas de textura mais fina, arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidas por filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos (PE). Cinzas pesadas são as cinzas de textura mais grosseiras que caem no fundo da fornalha em tanques de resfriamento e sendo removidas, mecanicamente ou hidraulicamente, por fluxos de água (Silva *et al.* 1999).

Apenas uma pequena parcela de cinzas é aproveitada para a fabricação de cimento Portland (indústria da construção civil), o restante é disposto em aterros, bacias de cinzas, ou utilizado para tapar poços de minas esgotados (Kalkreuth, 2006).

A seguir estão as Figuras 3.15 e Tabela 3.2 mostrando as cinzas volantes de carvão da cidade de Candiota, com seus variados formatos e a sua composição química obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) (Ferrarini *et al.,* 2016).



Figura 3.15. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA-UB) (a e b), que vão desde esféricas (c) a morfologia diferenciada, (d) o carvão não queimado, (e) partículas amorfas que sofreu difusão com outras partículas de cinza, (f) de partículas composto de óxido de ferro magnético, (g) partícula mineral apresentando elevado teor de Ti parcialmente fundidos, (h) quartzo, (i) clusterde partículas de mulita. Ferrarini *et al.* (2016).

Óxidos	% em massa
$AI_2O_3$	22,45
CāO	1,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00
K <sub>2</sub> O	1,69
MgO	0,23
MnO	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,48
$P_2O_5$	0,26
Rb <sub>2</sub> O	0,01
SiO <sub>2</sub>	66,47
$SO_3$	0,64
SrO	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,75
$V_2O_5$	0,12
ZnO	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,04
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96
Si/Al	2,61
LOI	0,30

Tabela 3.2. Composição química das cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA- UB) obitida porEspectrometria de Flurescência de Raios X (FRX). Fonte: Ferracini *et al.* (2016)

Muitos trabalhos já foram realizados com a utilização de cinza volante proveniente de termoelétricas, por apresentar propriedades pozolânicas.

Siqueira, Souza e Souza (2012) estudaram a incorporação de cinzas provenientes da combustão do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado de uma refinadora de alumina localizada no estado do Pará, para produção de argamassas em substituição parcial do cimento. Foram elaborados corpos de prova utilizando os cimentos Portland com as especificações CPII-E-32 de características normais e areia de granulação abaixo da malha 100. Os autores prepararam as misturas na proporção 4 partes de agregado e 1 parte de cimento, com a inserção de cinzas nas proporções 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. As análises do comportamento de resistência à compressão após 28 dias (Figura 3.16) mostraram que a resistência diminui conforme o aumento da porcentagem de cinzas. Nas análises complementares de difração de raios X, Siqueira, Souza e Souza (2012) constataram que a substituição desse resíduo pode ser feita com sucesso em argamassas com teores de até 30%. Esta análise mostrou uma redução das fases principais do cimento (silicatos e aluminatos) com o aumento no teor de cinza, devido ao aumento do teor de sílica livre, o que influenciou na diminuição das propriedades mecânicas das argamassas. Além disso, observaram que a portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) foi totalmente consumida nos teores de 40% e 50%. Concluíram que a produção de argamassas contendo cinza de carvão mineral é interessante para a indústria de construção civil, não só na parte técnica como também em aspectos econômicos e ambientais. A cinza possui pouco ou nenhum valor comercial, a fabricação de argamassas à base desse material viabiliza a economia de consumo de materiais, além de diminuir a estocagem desse resíduo.



Figura 3.16. Resistência à compressão após 28 dias de argamassas com adição de cinza volante (Siqueira, Souza e Souza, 2012).

Hojo e Martins (2015) adicionaram ao concreto cinza volante de um resíduo gerado a partir da queima do bagaço de cana-de-açúcar nas caldeiras, para a cogeração de energia elétrica. O objetivo do trabalho foi analisar a pozolanicidade da cinza volante, aplicá-la em corpos de prova de concreto com substituições parciais do cimento Portland de 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% para avaliar sua resistência mecânica e analisar a microestrutura desses concretos por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram definidos dois traços para elaborar os corpos de prova com substituições, um com consumo de cimento normal e outro traço rico. Os resultados comprovaram que a cinza tem o índice de atividade pozolânica superior ao mínimo exigido. Nos ensaios de resistência à compressão, os corpos de prova do traço normal com substituição de até 7,5% de cimento por cinza volante apresentaram uma resistência de 29 MPa, semelhante ao traço de referência (0%), e, houve uma redução no consumo de cimento de 367 kg/m<sup>3</sup> para 339 kg/m<sup>3</sup>. As análises de MEV comprovaram que quanto maior a substituição maior será os componentes de zona de transição como a portlandita e a etringita, em comparação com o silicato de cálcio hidratado que confere resistência ao concreto.

Costa (2015) avaliou o potencial pozolânico da cinza volante, proveniente da Termelétrica de Candiota/RS, como material de substituição parcial do cimento Portland. A cinza volante utilizada foi fornecida pela empresa Pré-Concretos Engenharia, localizada na cidade de Porto Alegre/RS, sendo originária da Usina Termelétrica Presidente Médici - UTPM - Candiota II. A cinza adquirida pela empresa é gerada através do processo de queima por injeção de carvão mineral pulverizado, abastecido pela Cia Riograndense de Mineração, localizada junto à usina termelétrica. Através dos resultados dos ensaios de resistência da argamassa verificou-se que a cinza volante não atende os parâmetros físicos e potencial mínimo estabelecidos pela NBR-12653 (ABNT, 2014). Embora estes parâmetros não tenham sido atingidos, seu ganho de resistência com 63 dias teve um aumento considerável.

A Figura 3.17 mostra o ganho de resistência em diferentes idades do cimento Portland de referência e cimento Portland com diferentes porcentagens de pozolana. De acordo com Mehta e Monteiro (2008), cimentos com cinza volante em percentuais de substituição contendo 10, 20 e 30% desenvolvem resistência um pouco mais lentamente do que cimentos de referência, tendendo em grandes períodos a atingir resistência final superior aos cimentos sem adições.



Figura 3.17. Resistência à compressão do cimento com adição de pozolanas em função da idade. (Metha e Monteiro, 2008).

Junckes (2015) em sua Dissertação de Mestrado estudou a influência da adição de cinza volante proveniente da queima do carvão mineral da Usina Termelétrica Presidente Médici, localizada na cidade de Candiota, RS, na elevação de

temperatura de concretos aplicados em blocos de fundação. Os concretos testados foram produzidos com resistência característica à compressão a 28 dias de 35 MPa, 45 MPa e 55 MPa, sob cura em temperatura de 23 °C, com substituições de cimento por cinza volante nas seguintes porcentagens: 0% (referência), 15%, 30% e 45%. A elevação de temperatura foi monitorada durante as primeiras 72 horas após a mistura, e a resistência à compressão do concreto foi avaliada aos 28 dias de idade para diferentes temperaturas de cura. Além disso, a influência da cinza volante sobre o consumo de hidróxido de cálcio foi quantificada por ensaios de termogravimetria, em pastas preparadas com as mesmas proporções das utilizadas nos concretos testados. Os resultados demonstraram que a utilização de cinza volante em concretos submetidos à elevação autógena de temperatura não levou a uma redução significativa no coeficiente de elevação adiabática de temperaturas nas idades iniciais traz prejuízos para a resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Conforme mencionado anteriormente, são poucos os estudos realizados que investigam as interações entre o CO<sub>2</sub> e o cimento Portland modificado por aditivos pozolânicos em condições de armazenamento geológico de carbono. Dentre estes estudos, podem-se citar os de Kutchko *et. al.* (2009), Zhang *et. al.* (2013) e Nasvi, Ranjith e Sanjayan (2014).

A taxa e o mecanismo de reação do cimento classe H com adição de cinzas volantes classe F, quando exposto ao  $CO_2$  supercrítico e à salmoura saturada com  $CO_2$  em condições de sequestro geológico de carbono foram avaliados por Kutchko *at. Al* (2009). As misturas testadas foram na proporção de 35:65 e 65:35 (v/v) de pozolanacimento. Foi adicionado 2% em volume de bentonita para evitar a formação de água livre. Após um período de cura de 28 dias, as amostras de cimento endurecido (12 mm diâmetro × 130 mm altura) foram submersas parcialmente em solução 1% NaCI (sem secagem) e o reator foi pressurizado com  $CO_2$ , sendo que a temperatura e a pressão foram mantidas constantes a 50° C e 15 MPa. A Figura 3.18 mostra imagens do cimento Classe H com adição de cinzas volantes (35:65 v/v) após exposição ao  $CO_2$  supercrítico e salmoura saturada com  $CO_2$  para diferentes tempos. A profundidade de carbonatação aumentou com tempo de exposição. Na região carbonatada observou-se a presença de CaCO<sub>3</sub>, sendo que a difração de raios X indicou que a calcita foi a fase cristalina dominante com pequenas quantidades de vaterita e aragonita. Após 14 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>, a pasta de cimento endurecida foi completamente carbonatada. A mistura de pozolana-cimento de 65:35 teve uma taxa muito mais rápida de penetração do que a mistura de 35:65. A Figura 3.19 mostra a profundidade de carbonatação para o cimento Classe H com adição de cinzas volantes (35:65 v/v) após exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico e salmoura saturada a 50 ° C e 15 MPa em função da raiz quadrada do tempo, onde observa-se uma relação linear. As profundidades de carbonatação extrapoladas foram também inseridas no gráfico.

Os autores concluem que apesar da camada carbonatada para o cimento com a adição de cinzas volantes ser superior ao cimento sem adição (Kutchko *et. al*, 2007), o mecanismo de reação é diferente. A dissolução da portalandita e a consequente lixiviação de cálcio a partir da matriz para a solução para formar uma zona degradada de alta porosidade com a presença de SiO<sub>2</sub>(s) amorfa é um processo mais gradual nas misturas pozolanas, sendo assim menos crítico para comprometer as propriedades do cimento.



Figura 3.18. Imagens ópticas do cimento Classe H com adição de cinzas volantes (35:65 v/v) exposto ao  $CO_2$  supercrítico e salmoura saturada com  $CO_2$  a 50° C e 15 MPa. Kutchko *et al*, (2009).



Figura 3.19. Profundidade de carbonatação para o cimento Classe H com adição de cinzas volantes (35:65 v/v) após exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico e salmoura saturada com CO<sub>2</sub> a 50° C e 15 MPa em função da raiz quadrada do tempo. Kutchko e*t. al* (2009).

Zhang *et al.* (2013) investigaram os efeitos da adição de cinzas volantes, classe F, no cimento de poço sob condições de sequestro geológico (50°C; 15,1 MPa) na presença de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> ao longo do tempo. As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia, difração de raios X e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que as amostras com maior quantidade de pozolana (65% em volume) foram mais susceptíveis à penetração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do que aquelas com menor quantidade de pozolana (35% em volume). Em comparação com o cimento sem adição de cinza volante, o cimento de poço com teor de 35% em volume de cinzas apresentou resistência semelhante no que diz respeito ao ataque químico por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

Nasvi, Ranjith e Sanjayan (2014) estudaram três tipos diferentes de geopolímeros preparados por adição de 0%, 8% e 15% (em massa) de escória álcali ativada e cinzas volantes e compararam o comportamento com o cimento para poços de petróleo classe G. Os geopolímeros foram testados no que diz respeito a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> sub e supercrítico, simulando diferentes pressões de injeção e confinamento esperadas em condições de armazenamento geológico de carbono. Os resultados experimentais mostraram que a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> dos geopolímeros foi de duas a três ordens inferiores ao cimento da classe G. A adição de 15% de escória reduziu a permeabilidade em aproximadamente 10 vezes em comparação com as cinzas volantes e 1000 vezes em comparação com o cimento classe G.

## 3.8.2. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e micro porosos compostos por tetraedros do tipo TO<sub>4</sub> (T=Si, Al) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O) (Auerbach *et al.*, 2003). Na Figura 3.20 observa-se a unidade estrutural básica das zeólitas compreendida pela combinação das unidades TO<sub>4</sub> (T=Si), que leva à forma da sílica (SiO<sub>2</sub>), um sólido sem carga. A maioria das zeólitas tem tetraedros de Alumínio associados aos de Si (carga +4). Nesse caso o Al (carga +3) cria um desbalanço de carga que é compensado pela presença de um cátion de compensação. No caso da zeolita 4 A é o sódio (carga +1), que torna a estrutura neutra.

A composição da zeólita pode ser descrita por meio da (Equação 3.8):

$$\mathcal{M}_{x/m}^{m+} \bullet \left[A_{i}O_{2}\right]_{x}\left[S_{i}O_{2}\right]_{y} \bullet {}_{n}H_{2}O \qquad \sim \qquad (3.8)$$

Onde: M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência m; n é o número de moléculas de águas e x + y é o número de tetraedros por célula unitária (Auerbach *et. al.*, 2003).



Figura 3.20. Unidade estrutural básica das Zeólitas Fonte: Sardá, 2006.

Somente no Brasil consomem-se  $4,5x10^4$  toneladas de zeólita 4A por ano na produção de detergente em pó (Revista Química e Derivados, 2011). A zeólita tipo A vem apresentando crescente aplicação como substituinte para o tripolifosfato de sódio (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) nos detergentes. Também pode ser sintetizada a partir das cinzas leves oriundas da combustão do carvão pelo processo hidrotérmico (Wang *et al.*, 2007; Hui e Chao, 2006).

Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor agregado a pelo menos uma das três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Auerbach *et al.*, 2003; Ferret, 2004).

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina micro-porosa que funciona como peneira molecular. Esta estrutura é responsável pela seletividade de forma (Luz, 1995; Ferret, 2004).

Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes, entre eles: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; temperatura, pressão e tempo de reação; relação solução/cinza; entre outros (Ferret, 2004).

Os constituintes da matéria-prima (cinza) tem um papel determinante no processo hidrotérmico de síntese de zeólitas. Estudos apontam que para a síntese da zeólita A, o limite máximo permitido de CaO é de 4,5%, acima desta quantidade este componente passa a agir como um inibidor no processo (Catalfamo *et. al.,* 1994 apud Ferret, 2004).

O trabalho de Kocak, Tasci e Kaya (2013) trata do uso de zeólitas naturais em várias proporções (0%, 5%, 10%, 15% and 20% em peso) em argamassas de cimento Portland. As zeólitas foram obtidas a partir da escavação de uma mina na região de Gordes na província de Manisa-Turquia. A microestrutura após 28 dias de hidratação é mostrada na Figura 3.21. Nota-se que no caso da amostra sem a presença de zeólitas, há a presença de C-S-H na forma de gel e da Ca(OH)<sub>2</sub> (CH) na forma de plaquetas. Já nas amostras com adição de zeólitas observa-se a presença significativa de C-S-H na

forma de fibras. Estes autores concluíram que as zeólitas são um material pozolânico que contribui para o consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> formado durante a hidratação do cimento Portland e que a adição da zeólita diminui a massa específica da argamassa, atrasa o desenvolvimento da resistência à flexão (Figura 3.22) e à compressão (Figura 3.23) durante os primeiros dias. Quanto maior a quantidade de zeólitas menor é resistência à compressão.

Poon *et. al.* (1999), com base nos resultados experimentais, concluíram que a zeólita natural usada no seu estudo é um material pozolânico, com a reatividade entre o ácido silícico pirogênico e as cinzas volantes. A substituição de 15% de zeólita reduziu a porosidade da pasta, mas uma substituição em um nível maior que 25% aumentou a porosidade em todas as idades dos estudos desde os 3 até os 180 dias.

Sedić e Pašić (2015) otimizaram as pastas de cimento para poços de petróleo pela adição de zeólitas devido ao seu elevado potencial de atividade pozolana, sendo este é o único trabalho encontrado utilizando zeólitas naturais em cimento para poços de petróleo. Misturas de cimento classe G contendo 20%, 30% e 40% de zeólitas do grupo clinoptilolita (naturais) foram estudadas. As pastas de cimento foram otimizadas para a recuperação de poços antigos e estreitos para fins de injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação avançada de óleo (EOR) nos campos de petróleo Žutica e Ivanić na Croácia (Europa). As Tabelas 3.3 e 3.4 mostram os resultados obtidos. Este estudo sugere que a a pasta de cimento contendo zeólita pode ser otimizada para aplicação em condições de armazenamento subterrâneo para a cimentação de poços de diâmetro pequeno à revestimento de tamanho padrão, levando a uma melhoria da integridade do poço relacionada à injeção de CO<sub>2</sub>.



Figura 3.21. Microestrutura de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0% (R), 5% (5ZC), 10% (10ZC), 15% (15ZC) e 20% (20ZC) em peso) após 28 dias (Kocak, Tascı e Kaya, 2013).



Figura 3.22. Resistência à flexão de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0% (R), 5% (5ZC), 10% (10ZC), 15% (15ZC) e 20% (20ZC) em peso) para diferentes idades (Kocak, Tascı e Kaya, 2013).



Figura 3.23. Resistência à compressão de argamassas de cimento Portland com adição de zeólitas em várias proporções (0% (R), 5% (5ZC), 10% (10ZC), 15% (15ZC) e 20% (20ZC) em peso) para diferentes idades (Kocak, Tascı e Kaya, 2013).

Tabela 3.3. Propriedades de pasta de cimento e definições especificadas para projetos de mineração de produção de hidrocarbonetos em campos de petróleo com zeólitas e Óleo Ivanic. Fonte: Sedić e Pašić (2015).

Propriedades	Valores
Densidade (kg/m³)	1.558 – 1.650
Conteúdo de Fluído Livre (ml/250 ml)	0,5
Perda de Fluído (ml)	< 80 ml (@ 6,9 MPa)
Tensão de Compressão após 24h, MPa	> 12

Tabela 3.4. Pasta de Cimento e definição das propriedades do cimento. Com porcentagens variadas CS20, CS30 e CS40. Fonte: Sedić e Pašić (2015)..

	CS20	CS30	CS40
Densidade (kg/m³)	1.650	1.650	1.650
Conteúdo de Fluído Livre (ml/250 ml)	0,0	0,0	0,0
API Perda de Fluído (ml)	142	128	146
Tempo de Espessamento (min)	>240	>240	>240
Tensão de Compressão após 72h, MPa	15,29	17,28	15,27

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos, materiais e equipamentos utilizados para a realização deste trabalho, assim como as técnicas de caracterização realizadas.

## 4.1. Preparação dos Corpos de Prova

Para realizar os ensaios de degradação foram produzidos corpos de prova de pasta de cimento, as quais foram divididas em duas etapas: preparação das pastas e moldagem e cura acelerada dos corpos de prova. O procedimento experimental utilizado para a produção das pastas e confecção dos corpos de prova foi baseado nos trabalhos de Moraes (2012) e Moraes (2016).

## 4.1.1. Preparação das Pastas de Cimento

O cimento Portland que foi utilizado neste trabalho para avaliar o desenvolvimento da degradação química em meio de água saturada com  $CO_2$  foi o Classe G fornecido pela Holcim do Brasil S.A. Este cimento é especial para cimentação de poços petrolíferos, e é de alta resistência a sulfatos-ARS (C<sub>3</sub>A < 3,0%). A composição química do cimento classe G é apresentada na Tabela 4.1 e segue os padrões das normas API10A: 2002 e NBR 9831:2006.

A preparação das pastas de cimento em laboratório foi baseada nas especificações API 10A e API 10B da API-*American Petroleum Institute*, publicada pelo *Committee on Standardization of Well Cements* (*Committee 10*).

Utilizou-se uma relação água/cimento de 0,44, conforme especificado pela norma API 10A. O conteúdo de água deionizada foi colocado no copo do misturador

(CTE modelo 7000) mostrado na Figura 4.1. A norma estabelece que a adição do cimento no copo do misturador deve ser realizada em até 15s a uma rotação de 4.000 rpm e após mais 35s para completar a mistura a 12.000 rpm. Uma nova pasta de cimento foi feita para cada ensaio de degradação.

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

Tabela 4.1. Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim do Brasil S.A. E valores estipulados pela NBR 9831.

Foram moldados vários corpos de prova (04 para cada ensaio) para os ensaios de degradação para o período de exposição de 7 e 14 dias com adição de cinzas volantes ou zeólitas em substituição ao cimento. As cinzas e as zeólitas utilizadas não passaram por nenhum processo prévio de aquecimento ou lavagem.



Figura 4.1. Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento.

Dois tipos de zeólitas comerciais foram utilizados neste trabalho, a zeólita 4A-1 (Oxanyl Raos Produtos Químicos, Brasil) e a zeólita 4A -2 (Industias Químicas del Ebro Espanha).

A Figura 4.2 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das zeólitas 4-A1, onde se pode observar que as mesmas apresentam morfologia irregular. A Tabela 4.2 mostra a composição química da mesma por EDS e a Figura 4.4. o espectro de EDS característico.

Na substituição do cimento por 5% e 10% de zeólitas 4A-1, a pasta de cimento mostrou uma maior velocidade na hidratação, o que dificultou a moldagem, pois a pasta ficou mais seca que a padrão.



Figura 4.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da zeólita comercial do tipo 4A-1, utilizadas neste trabalho.



Figura 4.3. - Espectro EDS da zeólita 4A-1 Fonte: Autor

Tabela 4.2. Composição química semi-quantitativa da zeólita 4A – 1 obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Fonte: Autor

Elemento	Percentual Mássico	Percentual Atômico
	(%)	(%)
0	38,7	45,5
Na	9,8	8,0
AI	18,9	13,2
Si	19,4	13,0

A Figura 4.5 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita comercial 4A-2, cuja morfologia da partícula é cúbica. A composição química e propriedades da zeólita 4A-2 são mostradas na Tabela 4.3 e o difratograma de raios X característico é apresentado na Figura 4.3.



Figura 4.4. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da zeólita comercial 4A-2 utilizada neste trabalho. Fonte: Autor

# Tabela 4.3. Parâmetros de conformidade da zeólita 4A-2 comercial conforme fabricante. Fonte: Cardoso (2015).

Parâmetros	Zeolita 4A-2		
Composição Química	Unidade	IQE	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	28	
SiO <sub>2</sub>	%	33	
Na <sub>2</sub> O	%	17	
Perda por calcinação (800°C)	% max	21	
Poder sequestrante de Ca	mg CaO g-1	>160	
Adsorção de azeite	% min	40	
Tamanho médio de partícula	μm	3,0-5,0	
Brancura, L		>96	
pH (suspensão em H <sub>2</sub> O 5%)		11	
Densidade aparente	g L-1	350	





As cinzas volantes que foram utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da queima de carvão da usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) em Candiota, RS, sendo coletadas no precipitador eletrostático (PE). A Figura 4.6. mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das cinzas volantes utilizadas. De uma forma geral, as partículas tem formato esférico. A Tabela 4.4 mostra a composição química, onde observa-se que SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são os óxidos majoritários. A Figura 4.7. apresenta o difratograma de raios X, com os picos característicos dos minerias quartzo, mulita e hematita.



Figura 4.6. Cinzas volantes de carvão de Candiota utilizadas nos ensaios por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Fonte: Autor.



Figura 4.7. Difratograma (DRX) de cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA- UB) utilizados neste estudo. M = mulita; Q = quartzo; H = hematita. Fonte: Autor

Óvido	Cinzas volantes
Oxido	Comercial (% em massa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,94
CaO	1,38
$Fe_2O_3$	4,49
K <sub>2</sub> O	1,95
MgO	0,86
MnO	0,02
Na <sub>2</sub> O	<ld< td=""></ld<>
$P_2O_5$	0,05
SiO <sub>2</sub>	67,89
SO <sub>4</sub>	0.10
TiO <sub>2</sub>	0.78
Si/Al	2.70

Tabela 4.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Concentrações médias das Cinzas volantes. Fonte: Autor

Os teores utilizados, tanto para as cinzas volantes quanto para as zeólitas 4A-1 e zeólitas 4A-2, foram de 5% e 10% em massa em substituição ao cimento, pois as zeólitas aceleram a hidratação da pasta devido a sua grande superfície interna porosa, o que dificulta a moldagem conforme se aumenta a sua porcentagem na mistura. As cinzas volantes, ao contrário das zeólitas, retardam o processo de hidratação fazendo a pasta ficar muito fluída, tornando interessante seu uso para reparos em poços ativos. Para concentrações maiores de cinzas deve-se rever a proporção de água na pasta.

## 4.1.2. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Terminada a preparação da pasta, esta foi vazada nos moldes em duas etapas, na primeira preenchendo até a metade dos moldes e realizando o adensamento manual com 10 golpes, e na segunda, completando o volume restante e realizando-se novo adensamento, procedimento este usado por Moraes (2012, 2016).

Os moldes utilizados foram poliméricos (CPVC- policloreto de vinila clorado), os quais foram projetados para produzir dois corpos de prova cada com um tamanho adequado para os ensaios de degradação e posterior caracterização. Um modelo dos moldes, um corpo de prova semi-acabado e o corpo de prova nas dimensões finais podem ser visualizados na Figura 4.7.

A cura foi realizada a alta pressão e alta temperatura. Para tal, após o preenchimento, os moldes foram vedados e colocados em um vaso de pressão e submersos em banho de água a temperatura de 60°C, sob pressão de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 6 MPa durante oito horas. A pressão utilizada foi limitada pela infraestrutura disponível no laboratório para a injeção do N<sub>2</sub>.

Após a cura, os cilindros da pasta de cimento endurecida, com altura de 110 mm e diâmetro de 23 mm (Figura 4.8 b), foram seccionados para produzir corpos de prova visando atender a relação (altura x diâmetro) mínima de 2x1 para realizar os ensaios de compressão. A Figura 4.8 c mostra os corpos de prova com as suas dimensões finais (46 mm de altura e 23 mm de diâmetro), sendo a parte superior denominada de Topo (T) e a inferior de Base (B). Para realizar os cortes, foi utilizada uma serra de precisão com disco diamantado modelo *IsoMet Low Precision Saw* da marca Buehler. Esta mesma serra também foi utilizada para seccionar as amostras para microscopia eletrônica de varredura.


Figura 4.8. Modelo do molde (a), corpo de prova semi-acabado (b) e corpo de prova com dimensões ajustadas (c) Fonte: Moraes (2012).

## 4.2. Ensaios de Degradação em Presença de CO<sub>2</sub>

Os ensaios de degradação química foram realizados sob pressão de 15 MPa. Como a pressão de um poço varia de acordo com um gradiente de aproximadamente 10 MPa/km (van der Meer, 2005), a pressão utilizada neste trabalho corresponderia a um poço de cerca de 1500m de profundidade. A temperatura de trabalho escolhida foi de 90°C. Esta pressão e temperatura utilizadas são acima do ponto crítico do CO<sub>2</sub>e, portanto, são apropriadas para o armazenamento geológico de carbono. Os ensaios tiveram duração de 7 e 14 dias para avaliar a degradação das amostras. Os corpos de prova foram posicionados em uma prateleira de dois níveis e inseridos no reator de aço inoxidável (AISI 316) de 1L de volume e em seguida todo o reator foi preenchido com água deionizada. A pressurização foi realizada à temperatura ambiente com CO<sub>2</sub> líquido de 99,9% de pureza, fornecido e certificado pela empresa *Air Products*. A Figura 4.9. mostra a distribuição dos corpos de prova no vaso de pressão.



Figura 4.9. Corpos de prova distribuídos no vaso de pressão. Fonte: Moraes (2012).

A Tabela 4.5 sumariza as condições dos ensaios realizados. Para cada experimento foram utilizados 5 corpos de prova, sendo 3 para teste de compressão, 1 para corte longitudinal e transversal para a medida da espessura da camada alterada quimímicamente e 1 para análises de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para fins comparativos, utilizou-se duas amostras padrão confeccionadas apenas com cimento (sem adição de pozolana) produzida por Moraes (2012), uma degradada no mesmo meio e mesma temperatura e pressão e outra sem ser submetida a degradação. O processo de moldagem de Moraes (2012) foi exatamente o mesmo utilizado neste trabalho. Nestas condições experimentais a solubilidade do  $CO_2$  na água é de 1,017 mol/kg e o pH da solução saturada com  $CO_2$  é

3,21, segundo modelo de Duan (<u>http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o\_co2/index.htm</u>, acesso, 2017).

Material utilizado	Porcentagem em massa de substituição do cimento classe G	Corpos de prova (unidades)	Tempo de ensaio (dias)	Pressâo (MPa)	Temperatura (°C)
Amostra padrão*	0%	05	07	15	90
Zeólita 4A-1	5%	05	07	15	90
Zeólita 4A-1	10%	05	07	15	90
Zeólita 4A-1	10%	05	14	15	90
Zeólita 4A2	5%	05	07	15	90
Zeólita 4A-2	10%	05	07	15	90
Zeólita 4A-2	10%	05	14	15	90
Cinzas volantes	5%	05	07	15	90
Cinzas volantes	10%	05	07	15	90
Cinzas volantes	10%	05	14	15	90

Tabela 4.5. Amostras produzidas e condições experimentais utilizadas nos ensaios de	е
degradação.	

\*Fonte: Moraes (2012).

## 4.3. Caracterização dos Corpos de Prova

A degradação dos corpos de prova e o nível de alterações microestruturais realizados com diferentes misturas e proporções foram avaliados pelas seguintes técnicas:

- Medida da camada alterada quimicamente;

- Análise microestrutural pela técnica de microscopia eletrônica de varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG);

- Análise por difração de xaios X (DRX);

- Determinação da resistência à compressão uniaxial.

## 4.3.1. Medida da Profundidade da Camada Alterada Quimicamente

A medida da profundidade da camada alterada quimicamente foi realizada com o auxílio do software *CorelDraw16* colocando as imagens da seção transversal dos corpos de prova em escala e realizando a medição em milimetros em no mínimo 6 pontos de cada amostra.

## 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para aidentificação e observação das diferentes fases do cimento e as principais alterações microestruturais ocorridas na pasta de cimento oriundas da interação com o CO<sub>2</sub>, assim como a medida da profundidade da camada alterada quimicamente.

Para tal, as amostras foram retiradas do corpo de prova por meio de corte transversal e lixadas. O lixamento foi executado com água corrente com lixas de carbeto de silício de granulometrias 400, 600 e 1200.

As amostras foram recobertas por deposição de íons metálicos com uma liga de 0,6 Au/ 0,4 Pd. As imagens foram realizadas com o uso de microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG/MEV), modelo Inspect F50, do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As imagens foram obtidas no modo de elétrons secundários.

## 4.3.3. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para identificar as principais fases cristalinas da pasta de cimento, assim como dos produtos formados e/ou consumidos a partir do processo de degradação na presença de CO<sub>2</sub>. As análises foram feitas com as amostras não reagidas, do núcleo não reagido e das camadas externas reagidas quimicamente submetidas a temperatura de 90°C e 15 MPa de pressão, durante o período de 7 e 14 dias, para verificar os principais componentes gerados ou consumidos durante o processo de degradação. Para tal, a retirada de amostras da região quimicamente alterada dos corpos de prova foi feita por meio da raspagem da camada degradada utilizando um estilete.

Dois equipamentos de DRX foram utilizados. Um difratrômetro *Bruker D8 Advance*, do laboratório de Difratrometria de raios X do IPR (Instituto de Pesquisas em Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ , radiação K $\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 s para 0,02° de degrau do goniômetro de 10° a 100° 2 $\theta$ , respectivamente. O software utilizado para identificação das amostras foi o *EVA DiffracPlus*® *Siemens-Bruker-Axs*. O outro equipamento utilizado foi da Shimadzu, modelo XRD –7000 com Geometria Bragg-Brentano do tipo  $\theta$ - $\theta$ , radiação K $\alpha$  em tubo de Cobre do Laboratório GEPSI da PUCRS, sendo que as condições de análise foram as mesmas para ambos os casos.

#### 4.3.4. Resistência à Compressão

Para os ensaios de compressão uniaxial utilizou-se uma máquina de ensaios universal (tração e compressão) da marca *EMIC*, modelo *PC2001* do Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia da PUCRS. Foram usados três corpos de prova sempre do mesmo lote de cada tipo de mistura para cada ensaio. Comparou-se a resistência dos corpos de prova em relação a mesma idade com e sem degradação.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

# 5.1. Profundidade da Região Alterada Quimicamente da Pasta de Cimento pelo CO<sub>2</sub>

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são apresentadas as imagens obtidas dos corpos de prova após serem expostos à água saturada com CO<sub>2</sub> na pressão de 15 MPa e 90°C de temperatura durante 7 e 14 dias, respectivamente, ilustrando a profundidade da camada alterada quimicamente. Pode-se observar que a camada alterada quimicamente fica mais escura devido ao processo de carbonatação em meio ácido. A Tabela 5.1 e a Figura 5.3 mostram a profundidade da camada degradada das amostras.







e- 10% zeólitas 4A-2



a) Pasta Padrão (Cimento e água) Fonte: Moraes (2016)



b- 5% de zeólitas4A-1

d- 5% de zeólitas4A-2



g- 10% de cinzas volantes





a) 10% de zeólitas 4A-1



b) 10% zeólitas 4A-2



c) 10% de cinzas volantes

Figura 5.2. Corpos de prova após 14 dias no reator imersos em água saturada com  $CO_2$  a 15 MPa e  $90^{\circ}C$ .

	Profundidade da camada degradada (mm)			
Corpos de Prova	7 dias	14 dias		
Padrão*	2,80±0,18	3,46±0,27		
5% zeólitas 4A-1	2,15±1,46			
10% zeólitas 4A-1	1,97±1,40	2,22±1,49		
5% zeólitas 4A-2	4,84±2,11			
10% zeólitas 4A-2	3,71±1,92	2,65±1,63		
5% cinzas voltantes	2,01±1,41			
10% cinzas volantes	1,77±1,33	5,50±2,34		

Tabela 5.1. Profundidade da camada degradada (mm).

\*Fonte: Moraes (2012).



Figura 5.3. Profundidade da camada alterada quimicamente das pastas de cimento endurecidas após 7 e 14 dias de imersão em água saturada com  $CO_2$  a 15 MPa e 90°C.

Para o caso de adição de Zeólitas 4A-1, constatou-se que a profundidade da camada alterada quimicamente foi inferior à apresentada pela pasta padrão para ambos os tempos de exposição (7 e 14 dias), sendo que quantidade adicionada em substituição ao cimento (5 e 10%) não afetou significativamente a profundidade de degradação. Já a presença das zeólitas do tipo 4A-2 levou a uma profundidade de degradação maior para ambos os tempos de exposição.

Observa-se que a adição de cinzas volantes reduz a profundidade da camada degradada para 5% e 10% de substituição ao cimento classe G para o tempo de 7 dias. Entretanto, para tempo de exposição mais longo (14 dias) a adição de 10% de cinzas volantes promoveu um acréscimo considerável na degradação. Zhang et al. (2013) observaram que as amostras com maior quantidade de cinzas volantes (65% em volume) no cimento de poço, sob condições de seguestro geológico (50°C; 15,1 MPa), na presença de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, foram mais susceptíveis à penetração de  $CO_2$  e  $H_2S$  do que aquelas com menor quantidade de pozolana (35% em volume). Em comparação com o cimento sem adição de cinza volante, o cimento de poço com teor de 35% em volume de cinzas apresentou resistência semelhante no que diz respeito ao ataque químico por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Kutchko e*t al.* (2009) também encontraram uma camada carbonatada para o cimento com a adição de cinzas volantes superior ao cimento sem adição, mas com mecanismo de reação diferente. Observaram que, a dissolução da portalandita e a consequente lixiviação de cálcio a partir da matriz para a solução, para formar uma zona degradada de alta porosidade com a presença de SiO<sub>2</sub> (s) amorfa, é um processo mais gradual nas misturas pozolanas e assim menos crítico para comprometer as propriedades do cimento.

As espessuras das camadas degradadas observadas para todas as pastas, sem e com adição de zeólitas ou cinzas volantes, é da mesma ordem de grandeza das relatadas na literatura para condições experimentais similares às deste trabalho (Moraes, 2012; Moraes, 2016; Hastenplug, 2012). Contudo, a camada degradada com a presença de cinzas volantes foi inferior a camada da pasta padrão e das pastas com adição de zeólitas.

# 5.2. Alterações Microestruturais Devido à Interação Química da Pasta de Cimento com o CO<sub>2</sub>

A Figura 5.4 mostra imagens de MEV do núcleo inalterado da seção transversal do corpo de prova com adição de 5% de zeólitas 4A-1 em substituição ao cimento classe G, após 7 dias de imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Devido à morfologia das partículas das zeólitas 4A-1, não foi possível identificá-las no microscópio eletrônico, pois apresentam formato similar aos cristais hidratados da pasta de cimento. Contudo, observa-se nas imagens a presença de porosidade. A Figura 5.5 mostra imagens de MEV próximo da interface da região carbonatada (camada alterada quimicamente) do corpo de prova com adição de 5% de zeólitas 4A-1 após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>, onde observa-se claramente a zona carbonatada de mais alta densidade.

A Figura 5.6 mostra imagens de MEV do núcleo inalterado da seção transversal do corpo de prova com adição de 10% de zeólitas 4A-1 em substituição ao cimento classe G, após 14 dias de imersão em solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>. Pode-se observar uma maior quantidade de etringita formada em relação à adição de 5% de zeólitas, mostrando que quanto maior o teor de zeólitas presente maior é o efeito pozolânico. No que diz respeito à degradação, o comportamento em termos de microestrutura da pasta com adição de 10% de zeólitas 4A-1 foi muito similar à pasta com 5% de zeólitas 4A-1, tanto para 7 dias quanto para 14 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> (Figuras 5.7 a 5.8).



Figura 5.4. Imagens de MEV do núcleo inalterado da seção transversal do corpo de prova com 5% de Zeólitas 4A-1 após 7 dias no reator.



Figura 5.5. Imagens de MEV da seção transversal próximo da interface da região carbonatada e o núdeo do corpo de prova (zona de interface) com adição de 5% de zeólitas 4A-1 após 7 dias no reator.



Figura 5.6. Imagens de MEV do núcleo inalterado da seção longitudinal do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-1 após 14 dias no reator.



Figura 5.7. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-1 (zona de interface) após 7 dias no reator.



Figura 5.8. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-1 (zona de interface) após 14 dias no reator.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram imagens de MEV do núcleo inalterado e da zona próxima da interface da região carbonatada (camada alterada quimicamente),

respectivamente, dos corpos de prova com adição de 10% de zeólitas 4A-2. Na Figura 5.9 pode-se observar a grande quantidade de etringita formada, demonstrando um efeito pozolânico da zeólitas 4A-2 maior que das zeólitas 4A-1. A Figura 5.10 mostra que aparentemente a camada carbonatada é relativamente menos densa que a formada com a zeólita 4A-1 (Figura 5.8). A Figura 5.10 mostra grandes aglomerados de zeólitas, indicando que a dispersão das mesmas na pasta não foi eficiente. Isto pode estar relacionado com o fato de os corpos de prova com 10% de zeólitas 4A-2 expostos ao meio de  $CO_2$  por 14 dias foram os que apresentaram a maior profundidade de carbonatação.



Figura 5.9. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-2 após 7 dias no reator.



Figura 5.10. Imagens de MEV do corpo de prova com 10% de zeólitas 4A-2 (zona de interface) após 14 dias no reator.

As Figuras 5.11 e 5.13 mostram imagens de MEV do núcleo inalterado e da zona próxima da interface da região carbonatada (camada alterada quimicamente), respectivamente, dos corpos de prova com adição de 5% e 10% de cinzas volantes de Candiota. Nas imagens da Figura 5.11 e Figura 5.13, correspondentes ao núcleo inalterado dos corpos de prova com 5 e 10% de cinzas, pode-se observar que houve uma boa adesão das partículas de sílica com a matriz da pasta de cimento e também se observa a presença de etringita (Figura 5.16) formada devido ao efeito pozolânico das cinzas. As Figuras 5.12 e 5.14 mostram zonas carbonatadas mais densas que a formada com a zeólita do tipo 4A-1 (Figura 5.8).



Figura 5.11. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 5% de cinzas volantes após 7 dias no reator ilustrando as partículas de cinzas.



Figura 5.12. Imagens de MEV da seção transversal do corpo de prova (zona de interface) com 5% de cinzas volantes após 7 dias no reator.



Figura 5.13. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 10% de cinzas volantes após 7 dias no reator ilustrando as partículas de cinzas.





Figura 5.14. Imagens de MEV do corpo de prova com 10% de cinzas volantes (zona de interface) após 7 dias no reator.



Figura 5.15. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 10% de cinzas volantes após 14 dias no reator ilustrando as partículas de cinzas.



Figura 5.16. Imagens de MEV do núcleo inalterado do corpo de prova com 10% de cinzas volantes após 14 dias no reator ilustrando a presença de etringita.

#### 5.3. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios x foi utilizada para identificar as principais fases cristalinas presentes nos diferentes corpos de prova (com substituição parcial de cimento classe G por zeólitas tipo 4A-1 e 4A-2 e cinzas volantes) submetidos ao CO<sub>2</sub> supercrítico em 7 e 14 dias.

Para fins comparativos, a Figura 5.17 mostra o difratograma da pasta de cimento padrão (sem adições e sem reação com o CO<sub>2</sub>) e da camada alterada quimicamente de uma amostra de pasta padrão submetida por 21 dias em água saturada de CO<sub>2</sub>.



Figura 5.17. Difratogramas (DRX) do núcleo da pasta padrão e camada degradada por 21 dias em presença de CO<sub>2</sub>. (Autor: Moraes, 2012).

Os principais componentes hidratados presentes na pasta padrão são o hidróxido de cálcio (P – portlandita), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), assim como os componentes não hidratados como o (C2S) e o carbonato de cálcio. O pico difuso

entre 28° e 30° de 2θ é correspondente ao C-S-H segundo Le Saoût *et al.* (2006). O C2S aparece devido a velocidade da hidratação, pois segundo Nelson (1990), a hidratação só se completa após um ano de cura.

Na amostra alterada quimicamente devido à exposição ao CO<sub>2</sub> aparecem vários picos característicos do carbonato de cálcio nas formas cristalinas de aragonita (A) e calcita (C). A presença de carbonato é atribuída ao processo de carbonatação da pasta, em que os produtos hidratados como o hidróxido de cálcio e o silicato de cálcio hidratado são consumidos pelo ataque ácido do CO<sub>2</sub> dissolvido na água (Kutchuko *et al.*, 2008).

Os difratogramas das pastas de cimento com diferentes formulações adicionando as zeólitas 4A-1, 4A-2 e as cinzas volantes, antes e após a exposição ao CO<sub>2</sub> dissolvido em água durante 7 e 14 dias são apresentados nas Figuras 5.3.2 a 5.3.8.

Nos difratogramas das Figuras 5.18 e 5.19 das amostras das pastas de cimento com adição de 5% e 10% zeólitas 4A-1, repectivamente, pode-se observar picos semelhantes ao da pasta padrão, mostrando a presença de portlandita (P) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Quando o teor de zeólita é aumentado de 5% para 10% o principal pico da portlandita (a 19°) diminui de intensidade indicando o efeito pozolânico da zeólita. Nota-se que após exposição ao  $CO_2$  (Figuras 5.20 e 5.21) a portlandita (P) foi totalmente consumida e aparecem os picos da calcita (C) e aragonita (A), mostrando que a carbonatação aconteceu de forma semelhante à pasta padrão.



Figura 5.18. Difratograma da pasta de cimento com 5% zeólitas 4A-1 sem exposição ao CO<sub>2</sub>.



dias no reator.



Figura 5.20. Difratograma da pasta de cimento com10% zeólitas 4A-1 sem exposição ao CO<sub>2</sub>.



Figura 5.21. Difratograma da pasta de cimento com 10% zeólitas4A-1 apósexposição ao CO<sub>2</sub> durante 7 dias no reator.

A Figura 5.22 apresenta o difratrograma da pasta com 10% de zeólitas 4A-2 após exposição ao CO<sub>2</sub>. Da mesma forma que no caso das zeólitas tipo 4A-1, o pico da portlandita (P) não aparece no difratograma e estão presentes os picos da calcita (C) e da aragonita (A), e adicionalmente picos de baixa intensidade do silicato de cálcio hidratado (C-S-H).



**2 θ** Figura 5.22. Difratograma da pasta de cimento com adição de 10 % de zeólitas 4A-2 após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> no reator.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentados os difratrogramas das pastas com 5 e 10% de cinzas volantes após exposição ao CO<sub>2</sub>. Os difratogramas das pastas de cimento com adição de cinzas volantes apresentam os picos característicos das demais pastas de cimento após exposição ao CO<sub>2</sub>, mas na pasta com 10% de cinzas pode-se visualizar um halo de componentes amorfos em baixos ângulos e próximo do pico do C-S-H.

É importante salientar que a principal propriedade das pozolanas, como é o caso das cinzas volantes e zeólitas, é sua capacidade de reagir e se combinar com a portlandita, gerando produtos estáveis (C-S-H) com características aglutinadoras. Como resultado, há diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio (portlandita) (Mehta e Monteiro, 2008).



Figura 5.23. Difratograma da pasta de cimento com adição de 5 % de Cinzas Volantes após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>.



Figura 5.24. Difratograma da pasta de cimento com adição de 10 % de Cinzas Volantes após 7 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>.

### 5.4. Resistência à Compressão

A Figura 5.25 e a Tabela 5.2 mostram os resultados dos ensaios de resitência à compressão para a pasta padrão e para as pastas com adição de cinzas volantes, zeólitas 4A-1 e zeólitas 4A-2 em função do tempo de exposição ao meio rico com CO<sub>2</sub>, bem como sem degradação (sem ser exposta ao CO<sub>2</sub>).

A pasta padrão já alcança um alto valor de resistência à compressão sem aditivos ou substituição do cimento, com um valor compatível com os relatados na literatura que são da ordem de 51 a 55 MPa, com cura sob pressão de 6 MPa e temperatura de 60 °C (Moraes, 2012).



Figura 5.25. Resistência à compressão para a pasta padrão e para aspastas com adições de zeólitas ou cinzas de carvão antes e após exposição ao CO<sub>2</sub>.

A adição zeólitas 4A-1 à pasta padrão, constituída partículas de formato irregular e com tamanho heterogêneo, promoveu redução significativa na resistência à compressão já nos primeiros dias (-66% em relação à pasta padrão aos 7 dias) e mesmo aos 14 dias os valores de resistência ficaram bem abaixo da pasta padrão (-41%). Além disso, houve uma diferença significativa na resistência de 7 para 14 dias e quanto maior a concentração desta zeólita, maior foi a perda de resistência.

Pasta	Sem degradação (7dias)	Sem degradação (14 dias)	Após 7 dias de exposição ao CO <sub>2</sub>	Após 14 dias de exposição ao CO <sub>2</sub>
Pasta padrão	51,40±7,17	55,10±7,42	54,14±7,36	53,30±7,30
Pasta com 5% de Zeólitas4A-1	17,38±4,17 (-66% da padrão)	32,54±5,70 (-41% da padrão)	25,86 ±5,09 (-52% da padrão)	
Pasta com 10% de Zeólitas4A-1	13,14±3,62 (-74% da padrão)	29,95±5,47 (-46% da padrão)	14,70±3,83 (-73% da padrão)	47,06±6,86 (-12% da padrão)
Pasta com 5% de Zeólitas4A-2	26,06±5,10 (-49% da padrão)	34,96±5,91 (-37% da padrão)	28,66±5,35 (-47% da padrão)	
Pasta com 10% de Zeólitas4A-2	19,35±4,40 (-62% da padrão)	19,36±4,40 (-65% da padrão)	22,13±4,70 (-59% da padrão)	20,25±4,50 (-62% da padrão)
Pasta com 5% de cinzas volantes	49,74±7,05 (-3% da padrão)	54,58±7,39 (-1% da padrão)	35,16±5,93 (-35% da padrão)	
Pasta com 10% de cinzas volantes	38,33±6,19 (-25% da padrão)	54,53±7,38 (-1% da padrão)	35,60±5,97 (-34% da padrão)	65,76±8,11 (+23% da padrão)

Tabela 5.2. Resistência à compressão (MPa) para a pasta padrão e para as pastas com adições de zeólitas ou cinzas de carvão antes e após exposição ao CO<sub>2</sub>.

Sedić e Pašić (2015) otimizaram as pastas de cimento para poços de petróleo pela adição de zeólitas por seu elevado potencial de atividade pozolana. Misturas de cimento classe G contendo 20%, 30% e 40% de zeólitas do grupo clinoptilolita (naturais) foram utilizadas e os resultados obtidos em termos de resistência à compressão para as diferentes misturas foram próximos aos obtidos neste trabalho. 15,29 MPa para 20% de zeólita, 17,28 MPa para 30% de zeólita e 15,27 MPa para 40% de zeólita após 3 dias de cura, enquanto neste trabalho foi de 17,38 MPa para 7 dias e 32,54 MPa para 14 dias para adição de 5% e de 13,14 MPa para 7 dias e 29,95 MPa para 14 dias para 10% de adição. Mesmo sendo a cura realizada sob pressão e alta temperatura, houve um significativo aumento de resistência dos 7 dias para os 14 dias de cura.

É importante mencionar que Kocak, Tasci e Kaya (2013) também adicionaram zeólitas em várias proporções (5%, 10%, 15% and 20% em peso) mas em argamassas de cimento Portland e observaram que a adição da zeólita diminuiu a massa específica da argamassa e atrasou o desenvolvimento da resistência à flexão e à compressão durante os primeiros dias. Quanto maior a quantidade de zeólitas também menor foi resistência à compressão. A resistência à compressão obtida aos 7 dias pelos autores para um teor de 10% de zeólitas foi de 38 MPa, bem maior que a obtida neste trabalho para o mesmo teor de zeólitas para a pasta de cimento.

Os resultados de resistência obtidos com a adição das zeólitas 4A-2 também ficaram abaixo da pasta padrão e tiveram um comportamento similar. Mas neste caso, a variação da resistência dos 7 dias para os 14 dias de idade foi menor. Notou-se ainda elevada porosidade nas amostras e também formação de aglomerados de partículas como podem ser vistos nas imagens do MEV da Figura 5.10, o que pode também ter contribuído para a baixa resistência à compressão.

Já os corpos de prova com adição de cinzas volantes apresentaram uma resistência muito próxima à da pasta padrão, especialmente aos 14 dias de idade.

É interessante notar que não houve perda na resitência à compressão devido à exposição ao CO<sub>2</sub>, ao contrário, na maioria dos casos sem e com adição de zeólitas ou cinzas volantes houve um incremento na resistência, provavelmente, associado com o preenchimento dos poros do cimento com carbonatos (processo de carbonatação). É interessante notar a elevada resistência alcançada para a pasta com 10% de adição de cinzas volantes após exposição à água saturada com CO<sub>2</sub> por 14 dias no reator, alcançando um valor médio de 65,76 MPa.

A Figura 5.26 mostra os corpos de prova após ruptura por compressão, evidenciando o descolamento da camada alterada quimicamente devido a interação com o meio rico em CO<sub>2</sub>.



Figura 5.26. Imagens dos corpos de prova após ruptura por compressão.

A Figura 5.26 mostra os corpos de prova após ruptura por compressão, evidenciando a o descolamento da camada alterada quimicamente devido à interação com o meio rico em CO<sub>2</sub>.
## 6. CONCLUSÕES

Na substituição do cimento por 5% e 10% de zeólitas 4A-1, a pasta de cimento mostrou uma maior velocidade na hidratação, o que dificultou a moldagem, pois a pasta ficou mais seca que a padrão, devendo ser revista a proporção água/cimento. Sua resistência à compressão ficou reduzida, e quanto maior a porcentagem de zeólita menor a resistência da amostra. A camada carbonatada ficou reduzida em relação à pasta padrão.

Quando utilizadas as zeólitas 4A-2 em teores de 5% e 10% em substituição do cimento, os testes de compressão demostraram que foi crítica a redução de resistência. Quanto maior a porcentagem, menor foi a sua resistência. No que diz respeito a camada quimicamente alterada, o resultado foi melhor que o obtido com as cinzas volantes, mas ainda assim inferior ao das zeólitas 4A-1.

A substituição do cimento classe G por porcentagens de 5% e 10% de cinzas volantes demonstraram que a resistência à compressão reduz nos primeiros 7 dias devido a sua alteração no tempo de hidratação e depois aumenta consideravelmente a sua resistência aos 14 dias. A proporção água/cimento pode ser diminuída, já que a pasta fica mais fluída. A camada quimicamente alterada aumentou em relação à pasta padrão apenas para o tempo de exposição ao meio com CO<sub>2</sub> de 14 dias.

A camada quimicamente alterada foi formada principalmente de carbonato de cálcio nas formas de aragonita (A) e calcita (C) para todas as adições.

O processo utilizando cinzas volantes mostrou-se o mais vantajoso em relação ao custo benefício, visto que se necessita uma grande quantidade de cimento classe G para o fechamento dos poços e também quanto ao meio ambiente, pois as cinzas são retiradas de resíduos ambientais da queima de combustíveis fóssies e minerais.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a degradação da pasta de cimento com misturas de cinzas volantes e zeólitas na mesma amostra;
- Avaliar a redução da proporção água/cimento nas amostras contendo cinzas volantes;
- Verificar a resistência à compressão com elevadas porcentagens de cinzas volantes nas amostras;
- Conhecer os resultados da mistura de zeólitas 4A em presença de elevados teores de cinzas volantes.
- Utilizar outros tipos de zeólitas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, K. A review on cement degradation under CO<sub>2</sub>-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 27, p. 1149 e 1157, 2015.

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

ACECR. Academic Center for Education, Culture e Research. Disponível em: < <a href="http://www.acecr.ir/ShowProduct.aspx?FID=aKeHsuBY8H0">http://www.acecr.ir/ShowProduct.aspx?FID=aKeHsuBY8H0</a>=>. Acesso em: 10 fev. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Portland Cement. ASTM C150: 2007**. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 05738-2003. Concreto Procedimento Para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova. Rio de Janeiro: CB - 18.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736. Cimento Portland **Pozolânico.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

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

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL – **Carvão Mineral** – ANEEL. 2008. Disponível em: <a href="http://www.aneel.gov.br">http://www.aneel.gov.br</a> >. Acesso em: 20/07/2011.

AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc., 585 p., 2003.

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

BACHU, S. Sequestration of  $CO_2$  in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the  $CO_2$ phase space. **Energy Conversion and Management**, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

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

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of  $CO_2$  in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester  $CO_2$  in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

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

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

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

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

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

CARDOSO, A. M., Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment, Journal of Hazardous Materials, v. 287, p. 69–77, 2015.

CARDOSO, A. M. Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NAP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

CAREY, J. W.; SVEC, R.; GRIGG, R.; ZHANG, J.; CROW, W. Experimental investigation of wellbore integrity and CO<sub>2</sub>-brine flow along the casing-cement microannulus. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 272 – 282, 2010.

CIAIS, P. et al. Current systematic carbon-cycle observations and the need forimplementing a policy-relevant carbon observing system. **Biogeosciences**, 11, 3547–3602, 2014

CHEMICALOGIC. **Water Phase Diagram**. 2015. Disponível em: <<u>http://www.chemicalogic.com/Pages/DownloadPhaseDiagrams.aspx</u>>. Acessado em 15 de agosto de 2017.

CONTRAIRES, S., LOIZZO, M, LECAMPION, B., SHARMA, S. Long-term well bore integrity in Otway: integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. **Energy Procedia**, p. 3545–3552, 2009.

CORTE, M.A. **Carbono: desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global.** A.P.D. (Eds)., Curitiba: UFPR, 2006, p.280-293.

COSTA, A.B. Potencial Pozolânico Da Cinza Volante Como Material De Substituição Parcial De Cimento. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da UNIVATES, 2015.

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

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais para Concreto Estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: Ensino, Pesquisa e Realização. São Paulo: IBRACON, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais. In: ISAIA, G. C. Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011.

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

DAMASCENO, E; LUZ, E. C. D. A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, **Brasil MineraL**, v. 134, p. 48-51, 1995.

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

DUGUID, A.; RADONJIC, M.; BRUANT, R.; MANDECKI, T.; SCHERER, G.; CELIA, M. The effect of CO<sub>2</sub> sequestration on oil well cements. **In: Vancouver GHGT-7,** 4p, 2004. ENERGIA DO MUNDO. **Matrizes Energéticas Matrizes Elétricas.** Indicadores. Ministério de Minas e Energia. Brasil. 2013-2014

FERRARINI, S.; CARDOSO, A.; PAPROCKI, A., PIRES, M. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 27, n. 11, p. 1-1, 2016.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 139, Brasil, Porto Alegre. 2004.

FURQUIM, P. R. V. Adições Minerais ao Concreto de Cimento Portland, UFJF, 2012. Disponível em: <<u>https://blogdopetcivil.com/2012/05/11/adicoes-minerais-ao-</u> <u>concreto-de-cimento-portland/>.</u> Acesso em: 03/08/2017.

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

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

GÉRSON TRAJANO. Detergente em pó. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, Dezembro de 2011, ed. nº 516, p.1-5. Disponível em: <a href="http://www.quimica.com.br">http://www.quimica.com.br</a>. Acesso em: 06/05/2017.

GUEDERT, L. O. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza de casca de arroz com material pozolânico**. Florianópolis, 1989. Dissertação (Mestrado) - Programa de pósgraduação em Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina.

GOZALPOUR, F. REN, S.R. and TOHIDI, B. CO<sub>2</sub> EOR and Storage in Oil Reservoirs. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, V. 60, 3, pp. 537-546, 2005. HASTENPFLUG, D. Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO<sub>2</sub>: influência na resistência à degradação por ataque ácido. Tese de doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

HANGX, S. J. T. C. – CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. CATO Workpackage WP 4.1. **Behaviour of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and preliminary mineralisation model and experiments.** HPT Laboratory, Department of Earth Sciences Utrecht University. 2005.

HOJO, L; MARTINS, C. Utilização da Substituição Parcial do Cimento por Cinza Leve do Bagaço de Cana-de-Acúcar em Concretos. **Periódico Mix Sustentável**, UFSC. Ed. 01, 2015.

HÖNISCH, B., et al., The geological record of ocean acidification. **Science**, 335, p.1058-1063, 2012.

HUET, B.A, TASOTI, V.A, KHALFALLAH, I.A. A review of Portland cement carbonation mechanisms in CO<sub>2</sub> rich environment. **Energy Procedia**, n. 4, p. 5275–5282, 2011.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergentes. **Journal of Hazardous Materials**, B137, p. 401-409, 2006.

IAEA. The Other CO2 Problem - IAEA Highlights Ocean Acidification at ClimateChangeConference.2013.Disponívelem:<</th>https://www.iaea.org/newscenter/news/other-co2-problem-iaea-highlights-ocean-acidification-climate-change-conference>. Acesso em: 12 de fev. 2017.

IEA, CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion. IEA Statistics, 2013.

IEA, **The Other CO<sub>2</sub> Problem** - IAEA Highlights Ocean Acidification at Climate Change Conference, 2013.

IPCC. "Social, economic and ethical concepts and methods" and "Drivers, trends and mitigation", Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, IPCC, Cambridge University Press, New York (2014), Ch. 3 and Ch. 5.

IPCC. **Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge University Press, UK. pp 431.2005.

IPCC. Climate Change. "Mitigation of Climate Change". Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007.

JUNCKES, R. Influência da adição de cinza volante na elevação de temperatura de concretos aplicados em blocos de fundação. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**. V. 38, 660-666, 2008.

KALKREUTH, W; LEVANDOWSKI, J. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology.** v. 77, p. 269-281, 2009.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. In: SANQUETA, C.R.; ZILIOTTO,;

KETZER, J.M.; CARPENTIER, B.; LE GALLO, Y; LE THIEZ, P. Geological sequestration of CO<sub>2</sub> in mature hydrocarbon fields – basin and reservoir numerical modelling of the Forties Field, North Sea. **Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP**, v.60, n.2, pp. 259-273, 2005.

KOCAK, Y. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Buildings Materials**, n. 47, p. 720-727, 2013.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. A.; DZOMBAK, D. A.; Thaulow, N. Rate of CO<sub>2</sub> attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 6237-6242, 2008.

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

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; HUERTA, N; LOWRY, G; DZOMBAK, D; THAULOW, N. CO<sub>2</sub> Reaction with Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions: Effects of Flyash Admixtures. **Environmental Science and Technology.** V. 43 (10), p. 3947–3952, 2009.

LAUDET, J.B., GARNIERA A., NEUVILLEB N., GUENB Y L., FOURMAINTRAUXC, RAFAIC D. N., BURLIONE N., SHAOE J.. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO<sub>2</sub> Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy Procedia.** V 4, p. 5251- 5258, 2011.

LÉCOLIER, E.; RIVEREAU, A.; LE SAOÛT, G.; AUDIBERT-HAYET, A. Durability of hardened Portland cement paste used for oilwell cementing. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62. p. 335-345, 2007.

LE QUÉRÉ C. *et al.* IN: Earth System Science Data Discussions. Global Carbon Budget, v.7 (2), p.521-611, 2014.

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

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

LUNKES, M. K. O carvão das camadas superiores e inferiores da jazida de candiota – RS: uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica. Porto Alegre.

2010. 81p. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso – Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.

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

MADSEN, M.A., Ocean Acidification: The Little-known Impact of CO<sub>2</sub> Emissions, IAEA, Office of Public Information and Communication. 2015.

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

MAUL, A., Fluídos Supercríticos – Situação atual e Futuro da Extração Supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Ano II, Nº. 11, p.42-46, 2000.

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

MEHTA, P.K. Natural Pozzolan. In: Suplementary Cementing Materials. Ottawa: V. M. Malhotra. 1987. 427p.

MELO, H. A. B. Compósitos a base de Cimento Portland e Aditivos Nanométricos, UFPE, 2010.

MIAN, M. A. **Petroleum engineering handbook for the practicing engineer**, Vol. 1, Oklahoma: PennWell Books, 1992.

MORAES, M. K.; Costa, E. M.; Dalla Vecchia, F.; Hastenplug, D. Integridade da pasta de cimento utilizada em poços de petróleo quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono. In: 1º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> Na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro. Anais..., 2011. v. 1.

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

MORAES, M. K. Efeito da adição de nanopartículas pozolânicas nas propriedades e estrutura da pasta de cimento classe G em meios ricos em CO<sub>2</sub>. Tese de doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

NASVI, M.C.; RANJITH, P.G.; SANJAVAN, J. Effect of different mix compositions on apparent carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) permeability of geopolymer: Suitability as well cement for CO<sub>2</sub> sequestration wells. **Applied Energy**, 114, p. 939-948, 2014.

NELSON, E.B. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, 487p., 1990. Disponível em: <<u>http://www.offshore-mag.com/articles/print/volume-77.</u>> Acesso em: 8 mar. 2017.

NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. 2a. Ed. PINI. São Paulo, 1997.

NOAA. National Oceanic & Atmospheric Administration.Quality of pH MeasurementsintheNODCDataArchives.Disponívelem:<</th>https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Quality+of+pH+Measurements+in+the+NODC+Data+Archives >.Acesso em 15 de setembro de 2017.

NOAA, National Oceanic & Atmospheric Administration. Earth System Research Laboratory. **Recent Monthly Average Mauna Loa CO<sub>2</sub>.** Disponível em: < https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/monthly.html.> Acesso em: 18 de ago de 2017.

OLTULU, M. and SAHIN, R. Effect of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study. **Energy and Buildings**, n. 58, p. 292-301, 2013. ORTIZ, R. G. Degradação por CO₂ da pasta de cimento classe G nas interfaces com o aço e a rocha arenito em condições de armazenamento geológico de carbono. Porto Alegre. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

POON, C. S.; LAM, L.; KOU, S.C; LIN, Z.S. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. **Construction and Building Materials,** n. 13, p. 427-432, 1999.

RIMMELÉ, G., BARLET-GOUÉDARD, V., PORCHERIE, O., GOFFÉ, B., BRUNET, F. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, 38, 1038–1048, 2008.

ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: a brief review. **In: BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. Geological Storage of Carbon Dioxide.** Geological Society, London, Special Publications, v. 233, p. 87-106, 2004.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 267p, 2006.

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

SARDÁ, L. G. A utilização de zeólitas na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos. Florianópolis, 41 p., 2006. Trabalho de conclusão curso de agronomia – Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHERER, G.W.; CELIA, M.A.; PRÉVOST, J-H.; BACHU, S.; BRUANT, R.; A. FULLER, Duguid; GASDA, R. S. E.; RADONJIC, M.; VICHIT-VADAKAN, W. Leakage of CO<sub>2</sub> through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement. In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, v.2: Geologic Storage of Carbon

Dioxide with Monitoring and Verification, Ed. Elsevier Science, London, p. 827–850, 2005.

SEDIĆ, K; PAŠIĆ, B. **Optimization Of The Cement Slurry Compositions With Addition Of Zeolite For Cementing Carbon Dioxide Injection Wells.** Proceedings of the ASME 2015 34th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, OMAE2015, Canadá, 2015.

SILVA, N. I. W; CALARGE, L. M; CHIES, F; MALLMANN, J. E; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, São Paulo, 1999.

SIQUEIRA, J. S.; SOUZA, C. A. G.; SOUZA, J. A. S. Reuse of ash coal in the formulation of mortars. **Cerâmica**, 58, 275-279, 2012.

SOARES, L.W.O.; BRAGA, R.M., FREITAS, J.C.O.; VENTURA, R.A.; PEREIRA, D.S.S., MELO, D.M.A. The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** n. 131, p. 80-85, 2015.

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

TANS, P. and KEELING, R., **Trends in atmospheric carbon dioxide**, 2014. Disponível em <u>http://www.esrl.noaa.gov/qmd/ccqq/trends/</u>.

TASHIMA M., **Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica.** 2012. Porto Alegre. Disponível em: <<u>http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1678-86212012000200010></u> Acessado em 24/08/2017.

TAYLOR, H.F.W. Cement-Chemistry - 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, 470p.

VADAPALLI, V. R. K. *et.al.* Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilisation in mine-water remediation. **South African Journal of Science**, v. 106, n. 5/6, p. 1-7, 2010.

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

WANG, C. F.; Li, J. S.; WANG, L. J.; SUN, X. Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials**, 155, p. 58–64, 2007.

WEIQING, W., A novel magnetic 4A zeolite adsorbent synthesised from kaolinite type pyrite cinder (KTPC). **Solid State Sciences**, n. 39, p. 52 e 58, 2015.

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

WRIGHT, I. **CO<sub>2</sub> Geological Storage: Lesson Learned from In Salah (Algeria)**. In: SBSTA Meeting Bonn 20<sup>th</sup>, 2006.

YOUNG, G. **Carbon Sequestration in Coals of the Southwestern U.S.** Presented at Enhanced Coalbed Methane Recovery and Carbon Sequestration Applied Technology, Workshop, October 28-29, 2004, Denver, Colorado.

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

ZHENHUA, L. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nanoalumina reinforced cement composite. **Materials Letters**, n. 60, p. 356–359, 2006.