

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

AMANDA SOFIA DE GUIMARÃES E STEPANHA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E MECÂNICA DE BLENDS DE RESINA EPÓXI
PARA APLICAÇÃO EM OPERAÇÕES DE REPARO E ABANDONO DE POÇOS DE
PETRÓLEO E DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂**

Porto Alegre
2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E MECÂNICA DE
BLENDAS DE RESINA EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM OPERAÇÕES
DE REPARO E ABANDONO DE POÇOS DE PETRÓLEO E DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂**

AMANDA SOFIA DE GUIMARÃES E STEPANHA
ENGENHEIRA QUÍMICA

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

Porto Alegre

Agosto, 2021

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E MECÂNICA DE
BLENDAS DE RESINA EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM OPERAÇÕES
DE REPARO E ABANDONO DE POÇOS DE PETRÓLEO E DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂**

AMANDA SOFIA DE GUIMARÃES E STEPANHA
ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. Felipe Dalla Vecchia

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

Trabalho vinculado ao Projeto “Caracterização de componentes híbridos poliméricos, resinas e cargas minerais para prevenção, remediação e abandono de poços petrolíferos” – Convênio PUCRS/Petrobras nº 2017/00742-8 e nº 2018/00235-1

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

**Porto Alegre
Agosto, 2021**

Ficha Catalográfica

S827a Stepanha, Amanda Sofia de Guimarães e

Avaliação da resistência química e mecânica de blendas de resina epóxi para aplicação em operações de reparo e abandono de poços de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂ / Amanda Sofia de Guimarães e Stepanha. – 2021.

138 p.

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

Orientador: Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia.

1. Armazenamento geológico de CO₂. 2. Abandono e reparo de poços. 3. Resinas epóxi. 4. Degradação de resina epóxi por CO₂. I. Vecchia, Felipe Dalla. II. Título.



Avaliação da resistência química e mecânica de blendas de resina epóxi para aplicação em operações de reparo e abandono de poços de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂

CANDIDATA: AMANDA SOFIA DE GUIMARÃES E STEPANHA

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.

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Dellyo Ricardo dos Santos Alvares
DR. DELLYO RICARDO DOS SANTOS ALVARES - CENTRO DE PESQUISAS DA PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A

Sônia Maria Cabral de Menezes
DRA. SÔNIA MARIA CABRAL DE MENEZES - CENTRO DE PESQUISAS DA PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A

Sandra Mara Oliveira Einloft
DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*“O importante é não parar de
questionar.”*

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Gleny e a minha avó Gleny, que sempre estiveram presentes comigo, me incentivando, ajudando e me apoiaram em todas as minhas decisões. Estas mulheres batalhadoras me ensinaram a acreditar e buscar todos os meus sonhos, a ter paciência, perseverança, coragem e a dar valor a todos os pequenos momentos da vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer à minha família, em especial à minha mãe Gleny, por sempre me incentivar, acreditar em mim, me ouvir nos momentos mais difíceis e apesar de não ser da área, sempre ler e dar contribuições ao meu trabalho; à minha avó, sem ela eu não estaria aqui; à minha prima Clara, por todo o apoio; e ao meu pai Nelso, por estar presente nos momentos importantes, mesmo de longe.

Agradeço imensamente ao meu orientador Felipe Dalla Vecchia, que me deu a oportunidade de realizar esta pesquisa, que confiou em mim, colocou a mão na massa junto comigo e sempre esteve à disposição para me orientar, ajudar com os experimentos, conversar, me guiar, tirar as minhas dúvidas e fazer ótimos churrascos. Obrigada por toda a atenção, cuidado, ensinamentos e pela excelente orientação.

Também agradeço imensamente ao meu grupo de pesquisa: a Marta por toda ajuda, disponibilidade, pela realização das análises, correções e excelentes contribuições; ao Victor por me ajudar e me apoiar em todas as etapas deste trabalho, pela paciência, por estar sempre à disposição me guiando e por todos os ensinamentos; a Gabriela por toda parceria desde o início do meu mestrado, por todos os puxões de orelha e por estar sempre presente me ajudando com absolutamente tudo; ao Renan e ao Darlan, pela disponibilidade e parceria para me ajudar a conduzir os experimentos. Muito obrigada a este excelente grupo, vocês tornaram a minha experiência de mestrado a melhor possível.

À equipe do IPR/PUCRS: Miriam, pela disponibilidade de conduzir os ensaios de MEV; Adolpho e Lennon, pela realização dos ensaios de Micro-CT.

À equipe do LAMAT/PUCRS: Sérgio, Bruno e Gustavo, pelo suporte e pela realização dos ensaios de compressão.

Ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS, pelos ensaios de microscopias e ao Gustavo pela atenção e pela realização dos ensaios de AFM.

Às minhas amigas Ramãna, Bruna, Marina e ao meu amigo Bruno, por sempre estarem presentes, por sempre me apoiarem e escutarem todos os meus desabafos.

Aos meus amigos e colegas de profissão Luis Renato, Victor e Arthur que me incentivaram a entrar no mestrado.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE SÍMBOLOS.....	18
RESUMO.....	21
ABSTRACT.....	22
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Armazenamento geológico de dióxido de carbono.....	27
3.2. Poços de petróleo	30
3.2.1. Abandono de poços	34
3.2.2. Reparo de poços.....	37
3.3. Resinas como material alternativo ao cimento para aplicação em operações de abandono e reparo de poços de petróleo	40
3.3.1. Exemplos de aplicações de resina em poços	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1. Materiais.....	58
4.2. Planejamento experimental	59
4.3. Preparo de corpos de prova para ensaios de degradação por CO ₂	60
4.4. Ensaio de degradação por CO ₂ em condições supercríticas.....	62
4.5. Caracterização dos corpos de prova antes e após os ensaios de degradação por CO ₂	63
4.5.1. Teste de inchamento (<i>Swelling</i>).....	64
4.5.2. Microtomografia digital computadorizada de raios-x (Micro-CT)	64
4.5.3. Ensaio de compressão.....	65
4.5.4. Caracterização microestrutural	66
4.5.4.1. Microscopia de varredura eletrônica de alta resolução (MEV-FEG)	66
4.5.4.2. Microscopia de força atômica (AFM).....	67

4.5.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	68
4.5.6. Análises térmicas.....	68
4.5.6.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	68
4.5.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	69
4.6. Análise de dados.....	69
4.6.1. Metodologia de superfície de resposta (RSM).....	70
4.6.2. Análise de correlação (CA).....	70
4.6.3. Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA).....	71
4.6.4. Análise de componentes principais (PCA).....	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
5.1. Resinas epóxi puras.....	72
5.1.1. Propriedades mecânicas.....	73
5.1.2. Propriedades químicas.....	75
5.1.3. Análises microestruturais.....	79
5.2. Blendas de resina epóxi.....	83
5.2.1. Propriedades mecânicas.....	84
5.2.2. Propriedades químicas.....	86
5.2.3. Análises microestruturais.....	88
5.3. Metodologia de superfície de resposta (RSM).....	91
5.4. Análise multivariada.....	104
5.5. Otimização de cenários.....	117
6. CONCLUSÕES.....	121
7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	124
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
APÊNDICE A.....	133
APÊNDICE B.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação de operação de injeção de CO ₂ para EOR e armazenamento de CO ₂ em campos de óleo e gás.....	29
Figura 3.2. Possíveis vias de vazamentos do CO ₂ em um reservatório de armazenamento geológico de CO ₂	30
Figura 3.3. Fluxograma das principais etapas de operações de um poço de petróleo.	31
Figura 3.4. Esquema de perfuração de um poço com uso de broca rotativa e lama de bentonita para a remoção da calha	32
Figura 3.5. Exemplos de CSBs para o abandono (a) permanente e (b) temporário de poços.....	35
Figura 3.6. Custo médio estimado para o abandono de poços em operações <i>onshore</i> e <i>offshore</i> . Ordem de grandeza dos valores em milhões de dólares (USD).	37
Figura 3.7. Possíveis locais de vazamentos em poços	38
Figura 3.8. Simulação de reparo de falhas no cimento utilizando resina epóxi. O preenchimento da resina pode ser observado em vermelho.....	40
Figura 3.9. Estrutura química de resina epóxi a base de Bisfenol-A	42
Figura 3.10. Reação química do CO ₂ com resinas epóxi.....	42
Figura 3.11. Ensaio de tensão-deformação do polímero epóxi submetido a diversas taxas de deformação.....	43
Figura 3.12. Ensaio de pressão hidrostática da resina líquida para avaliar a possibilidade de formação de caminhos preferenciais causados por migração de gases com pressão superior a pressão resultante da coluna hidrostática da resina.	46
Figura 3.13. Experimento para (a) avaliar o comportamento de resinas expostas a água; (b) resina precipitada após mistura com água.....	47
Figura 3.14. Experimento simulando uma operação de <i>squeeze</i> (a) com cimento e (b) com resina para avaliar a capacidade de penetração destes materiais.	48
Figura 3.15. Apresentação esquemática do primeiro poço de petróleo abandonado com aplicação de resina em operação de tamponamento. O poço de	

petróleo está localizado fora da costa da Luisiana, nos Estados Unidos.	50
Figura 3.16. Aplicação de resina em um poço de <i>Utica shale</i>	52
Figura 3.17. Aplicação de resina para tamponamento de um poço exploratório, localizado na bacia de Taranaki, Nova Zelândia.	53
Figura 3.18. Aplicação de resina em um poço de petróleo como técnica alternativa, após diversas tentativas de abandono tradicionais sem êxito.....	54
Figura 3.19. Aplicação de resina em um poço de petróleo para bloquear temporariamente a estrutura com a tubulação danificada.....	55
Figura 3.20. Local de vazamento de um poço de petróleo localizado no Brasil, onde foi utilizada resina epóxi para o reparo.....	56
Figura 4.1. Representação esquemática das peças utilizadas para a montagem do molde utilizado para o preparo de corpos de prova.	61
Figura 4.2. Reator utilizado para o ensaio de degradação por CO ₂ em condições supercríticas.	62
Figura 4.3. Corpos de prova submersos em água distribuídos no interior do reator.	63
Figura 4.4. Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu, modelo AG-IC 300KN.....	65
Figura 4.5. Procedimento de corte para obtenção de amostras de regiões do centro e da periferia do corpo de prova para análise por AFM.	67
Figura 5.1. Gráfico tensão x deformação das resinas epóxi GY 100% e EPN 100%.	74
Figura 5.2. Curvas de DSC das resinas GY 100% e EPN 100%.	75
Figura 5.3. Curvas TG/DTG das resinas GY 100% e EPN 100%.	76
Figura 5.4. Espectros no infravermelho da resina (A) GY 100% e (B) EPN 100%....	78
Figura 5.5. Microtomografia de raios-X das resinas (A) EPN 100% e (B) GY 100%. Nesta análise o corpo de prova usado é o mesmo antes e após o ensaio de degradação por CO ₂	79
Figura 5.6. Micrografias das resinas GY 100% e EPN 100%.....	81

Figura 5.7. Microscopia de força atômica das resinas GY 100% e EPN 100%.....	82
Figura 5.8. Curvas TG/DTG das blendas de resina epóxi.....	86
Figura 5.9. Gráfico de efeitos principais para a resistência à compressão para as blendas (A) iniciais e (B) após o ensaio de degradação.	92
Figura 5.10. Gráfico de superfície de resistência à compressão (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.	93
Figura 5.11. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados da resistência à compressão (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação.	93
Figura 5.12. Gráfico de efeitos principais do módulo de elasticidade para as blendas (A) iniciais e (B) após o ensaio de degradação.	96
Figura 5.13. Gráfico de superfície de módulo de elasticidade (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.	97
Figura 5.14. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados do módulo de elasticidade (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação.	97
Figura 5.15. Gráfico de efeitos principais de variação de massa após o ensaio de degradação.	100
Figura 5.16. Gráfico de superfície de variação de massa após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.....	101
Figura 5.17. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.	102
Figura 5.18. Matriz de correlação das variáveis.....	106
Figura 5.19. Gráfico da análise de agrupamentos hierárquicos das blendas iniciais e após o ensaio de degradação.	109
Figura 5.20. Gráfico da análise de componentes principais das blendas iniciais e após o ensaio de degradação.....	110
Figura 5.21. Gráficos de cargas da análise de componentes principais (PCA) das blendas iniciais e após o ensaio de degradação para: (A) perfil (<i>scores</i>) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 1 e (B) perfil (<i>scores</i>) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 2.....	111

Figura 5.22. Gráfico da análise de agrupamentos hierárquicos das blendas.....	113
Figura 5.23. Gráfico da análise de componentes principais das blendas.....	114
Figura 5.24. Gráficos de cargas complementar da análise de componentes principais das blendas para: (A) perfil (<i>scores</i>) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 1 e (B) perfil (<i>scores</i>) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 2. .	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resistência à compressão (MPa) de corpos de prova de resinas após exposição a diferentes fluidos de degradação.	48
Tabela 4.1. Propriedades das resinas e agente de cura comerciais.	58
Tabela 4.2. Planejamento experimental.	60
Tabela 5.1. Resultados do ensaio de compressão das resinas epóxi GY 100% e EPN 100%.	73
Tabela 5.2. Resultados de massa residual gerada pela análise de TGA das resinas GY 100% e EPN 100%.	77
Tabela 5.3. Volume de poros inicial das resinas GY 100% e EPN 100%.	80
Tabela 5.4. Diâmetro médio de poros das resinas GY 100% e EPN 100%.	81
Tabela 5.5. Rugosidade quadrática e aritmética das resinas GY 100% e EPN 100%.	83
Tabela 5.6. Resultados do ensaio de compressão das blendas 1 a 9.	84
Tabela 5.7. Resultados do ensaio de <i>swelling</i> das blendas 1 a 9.	85
Tabela 5.8. Resultados de massa residual gerada pela análise de TGA das blendas 1 a 9.	87
Tabela 5.9. Volume de poros das blendas 1 a 9 obtido por microtomografia de raios-x.	88
Tabela 5.10. Diâmetro médio de poros das blendas 1 a 9.	89
Tabela 5.11. Rugosidade quadrática e aritmética das blendas 1 a 9 obtida por microscopia de força atômica.	90
Tabela 5.12. Análise de variância dos resultados de resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação.	94
Tabela 5.13. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de resistência à compressão após o ensaio de degradação.	95

Tabela 5.14. Análise de variância dos resultados de módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação.	98
Tabela 5.15. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de módulo de elasticidade após o ensaio de degradação.	99
Tabela 5.16. Análise de variância dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.	102
Tabela 5.17. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.....	103
Tabela 5.18. Variáveis utilizadas para as análises multivariadas.....	105
Tabela 5.19. Otimização de cenários: diferentes proporções de resinas epóxi/agente de cura para a otimização das propriedades de resistência à compressão, módulo de elasticidade e variação de massa após o ensaio de degradação.	119

LISTA DE SÍMBOLOS

APD	Diâmetro médio de poros (do inglês <i>Average Pore Diameter</i>)
AFM	Microscopia de força atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AISI	Sistema americano para a classificação dos aços (do inglês <i>American Iron and Steel Institute</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	Instituto Americano de Petróleo (do inglês <i>American Petroleum Institute</i>)
ASTM	Associação Americana para Testes de Materiais (do inglês <i>American Society for Testing Materials</i>)
bar	Unidade de pressão
bbbl	Unidade de volume (barril)
°C	Unidade de temperatura (graus Celsius)
°C/min	Taxa de aquecimento (graus Celsius por minuto)
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
cm	Unidade de comprimento (centímetro)
CO ₂	Dióxido de carbono
cP	Unidade de viscosidade (centipoise)
CS	Resistência à compressão (do inglês <i>Compression Strength</i>)
CSBs	Conjuntos solidários de barreiras
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>Differential Scanning Calorimeter</i>)
E	Módulo de elasticidade (do inglês <i>Young Modulus</i>)
EOR	Recuperação avançada de petróleo (do inglês <i>Enhanced Oil Recovery</i>)
°F	Unidade de temperatura (graus Fahrenheit)
FAPD	Diâmetro médio de poros após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Average Pore Diameter</i>)
FCS	Resistência à compressão após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Compression Strength</i>)
FE	Módulo de elasticidade após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Young Modulus</i>)
FQRC	Rugosidade quadrática do centro após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Quadratic Roughness of the Center</i>)

FQRT	Rugosidade quadrática da periferia após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Quadratic Roughness of the Tip</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FTWL	Massa residual gerada pelo ensaio de TGA após o ensaio de degradação (do inglês <i>Final Maximum Thermal Weight Loss</i>)
g	Unidade de massa (grama)
g/cm ³	Unidade de densidade (grama por centímetro cúbico)
GPa	Unidade de pressão (gigapascal)
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
IAPD	Diâmetro médio de poros inicial (do inglês <i>Initial Average Pore Diameter</i>)
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ICS	Resistência à compressão inicial (do inglês <i>Initial Compression Strength</i>)
IE	Módulo de elasticidade inicial (do inglês <i>Initial Young Modulus</i>)
IEA	Agência Internacional de Energia (do inglês <i>International Energy Agency</i>)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (do inglês <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
IPV	Volume de poros inicial (do inglês <i>Initial Pore Volume</i>)
ITWL	Massa residual inicial gerada pelo ensaio de TGA (do inglês <i>Initial Maximum Thermal Weight Loss</i>)
IQRC	Rugosidade quadrática inicial do centro (do inglês <i>Initial Quadratic Roughness of the Center</i>)
IQRT	Rugosidade quadrática inicial da periferia (do inglês <i>Initial Quadratic Roughness of the Tip</i>)
kg/m ³	Unidade de densidade (quilograma por metro cúbico)
L	Unidade de volume (litro)
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
LAMAT	Laboratório de Materiais
lbm/gal	Unidade de densidade (libra-massa por galão)
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura
mg	Unidade de massa (miligrama)

Micro-CT	Microtomografia digital computadorizada de raios-X (do inglês <i>X-Ray Microtomography</i>)
mL	Unidade de volume (mililitro)
mL/min	Unidade de vazão (mililitro por minuto)
m	Unidade de comprimento (metro)
mm	Unidade de comprimento (milímetro)
mm/min	Unidade de vazão (milímetro por minuto)
MPa	Unidade de pressão (megapascal)
Mt	Unidade de massa (megatonelada)
N ₂	Nitrogênio
NOAA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (do inglês <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>)
P&A	Tamponamento e abandono (do inglês <i>Plugging & Abandonment</i>)
Pa.s	Unidade de viscosidade (pascal segundo)
ppm	Unidade de concentração (partes por milhão)
psi	Unidade de pressão (libra-força por polegada)
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVC	Policloreto de vinila
QRC	Rugosidade quadrática do centro (do inglês <i>Quadratic Roughness of the Center</i>)
QRT	Rugosidade quadrática da periferia (do inglês <i>Quadratic Roughness of the Tip</i>)
rpm	Unidade de frequência (rotações por minuto)
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)
TWL	Massa residual gerada pelo ensaio de TGA (do inglês <i>Maximum Thermal Weight Loss</i>)
µm	Unidade de comprimento (micrômetro)
ΔWS	Variação de massa após o ensaio de degradação (do inglês <i>Weight Swelling</i>)

RESUMO

STEPANHA, Amanda Sofia de Guimarães e. **Avaliação da resistência química e mecânica de blendas de resina epóxi para aplicação em operações de reparo e abandono de poços de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂**. Porto Alegre. 2021. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O material convencionalmente utilizado para construção e/ou operações de reparo e abandono de poços é o cimento *Portland* classe G. No entanto, diversas pesquisas apontam que este material é bastante suscetível à degradação por meios ácidos encontrados em poços de petróleo e poços injetores de CO₂, podendo gerar falhas e vazamentos. Portanto, a busca por materiais alternativos ao cimento é de fundamental importância para a indústria de óleo e gás para garantir a integridade dos poços. Neste contexto, no presente trabalho são avaliadas as resistências química e mecânica de diferentes blendas de resinas epóxi frente as condições encontradas em poços de petróleo/reservatórios de armazenamento geológico de CO₂. Os materiais poliméricos, formulados a partir de blendas de resinas epóxi comerciais em diferentes proporções, foram submetidos a ensaios de degradação na temperatura de 65 °C e pressão de 150 bar por 7 dias em meio aquoso saturado com CO₂. A caracterização físico-química e mecânica dos materiais poliméricos foi realizada por teste de inchamento (*swelling test*), microtomografia de raios-X (Micro-CT), ensaio de compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos indicaram que as amostra de resina epóxi sofreram uma redução nas suas propriedades mecânicas após o ensaio de degradação por CO₂, devido a alterações macroestruturais. Não há indicações de que ocorre a interação química entre as blendas de resina epóxi e o CO₂. Apesar da redução de propriedades mecânicas, as resinas apresentaram um bom desempenho para a aplicação em operações de reparo e abandono de poços. A partir de modelos matemáticos, foram identificadas as blendas ideais para diferentes aplicações em poços.

Palavras-Chaves: Armazenamento geológico de CO₂. Abandono e reparo de poços. Resinas epóxi. Degradação de resina epóxi por CO₂.

ABSTRACT

STEPANHA, Amanda Sofia de Guimarães e.
Evaluation of chemical and mechanical resistance of epoxy resin blends for application in operations of repair and abandonment of oil wells and geological storage of CO₂. Porto Alegre. 2021. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Class G Portland cement is the conventional material used for well construction, recovery, and abandonment operations. However, there are several studies indicating that this material is quite susceptible to acid environments degradation, as the ones observed in oil wells and CO₂ injection wells, which can generate failures and leakages. Therefore, searches for alternative materials to cement has vital importance for the oil and gas industry to guarantee the integrity of wells, especially for well recovery and abandonment operations. In this context, the present work evaluates chemical and mechanical resistance of different commercial epoxy resin blends in conditions found in oil wells/CO₂ geological storage reservoirs. The epoxy resin blends were formulated in different proportions and were exposed to degradation tests at 65 °C and 150 bar for 7 days in an aqueous medium saturated with CO₂. Physical-chemical and mechanical characterization of the polymeric materials were performed through swelling test, X-ray microtomography (Micro-CT), compression test, scanning electron microscopy (MEV-FEG), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Results indicated that the epoxy resin samples showed mechanical properties losses after the CO₂ degradation test, due to macro-structural changes. There is no indication of chemical interaction between the epoxy resin blends and CO₂. Despite the reduction of mechanical properties, resins can be a good option to repair and abandonment operations. From mathematical models, ideal blends for different well applications were identified.

Keywords: CO₂ geological storage. Well repair and abandonment. Epoxy resin. Epoxy resin degradation by CO₂.

1. INTRODUÇÃO

O constante aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases do efeito estufa (IEA, 2020), vem resultando em um alarmante aumento da temperatura média global. Comparado com o último século, a temperatura média da Terra aumentou quase 1% (NOAA, 2020). Para solucionar este problema, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas para a obtenção de métodos e estratégias que visam a diminuição da concentração de CO₂ presente na atmosfera. Dentre as tecnologias estudadas, destacam-se a captura e o armazenamento geológico de CO₂ em campos de óleo e gás, formações salinas profundas e camadas de carvão não mineráveis. Nesse contexto, de acordo com diferentes autores, reservatórios geológicos são capazes de armazenar grandes volumes de CO₂ durante milhões de anos (Câmara *et al.*, 2011; Ketzer *et al.*, 2016; Metz *et al.*, 2005; Petrobras, 2015; Solomon, 2007).

Ao utilizar um reservatório de petróleo ou gás depletado para armazenar CO₂, é possível obter benefícios econômicos e ambientais. A injeção de CO₂ em um reservatório para o aumento da produção de hidrocarbonetos é chamada de recuperação secundária. Esta tecnologia é realizada para a obtenção de óleo adicional, aumentando o fator de recuperação e a vida útil de uma formação geológica. Juntamente com este ganho econômico, é possível mitigar os efeitos ambientais causados pelo CO₂, mantendo este fluido armazenado nas formações geológicas por longos períodos (Ketzer *et al.*, 2016; Mathiassen, 2003; Metz *et al.*, 2005).

Um poço de petróleo, que tem como objetivo a exploração de hidrocarbonetos, deve passar pelas etapas de prospecção, perfuração, completação, produção e abandono (Aarlott, 2016; Thomas, 2004), sendo opcional a recuperação secundária e o armazenamento geológico de CO₂. Quando a vida útil de um poço chega ao fim, é necessário realizar procedimentos de abandono que garantam que a integridade do poço seja mantida, seguindo as regulamentações governamentais de cada país, para

que não ocorra a migração de fluidos do reservatório para a superfície terrestre ou marinha (Abshire *et al.*, 2012; Furtado *et al.*, 2018; IBP, 2017).

A integridade de poços pode ser comprometida por diversos fatores. Geralmente, poços ativos entre 20 e 30 anos apresentam falhas na sua cimentação, no tubo de revestimento e em interfaces (revestimento-cimento-formações geológicas) (Beharie *et al.*, 2015). Estas falhas podem ser causadas, principalmente, por processos de corrosão e degradação. Porém, a integridade de poços pode ser comprometida em qualquer etapa da sua vida, desde a sua perfuração até o seu abandono ou em etapas futuras, durante o armazenamento geológico. Em caso de ocorrência de falhas, é necessário repará-las para evitar danos ambientais e danos na estrutura do reservatório. Geralmente, o reparo de falhas é realizado com cimento *Portland* classe G, porém o processo de reparo é oneroso, devendo ser evitado ao máximo (Barclay *et al.*, 2001; Urdaneta *et al.*, 2014; Vicente Perez *et al.*, 2017).

Existem diversos estudos comprovando que o cimento utilizado para o isolamento, suporte mecânico e reparo de falhas de um poço é bastante suscetível a degradação por meios ácidos, como o meio formado por CO₂ na presença de água das formações geológicas, podendo resultar em vazamentos para a superfície e colapso da estrutura do poço (Barclay *et al.*, 2001; Barlet-Gouédard *et al.*, 2009; Dalla Vecchia *et al.*, 2020; Duguid *et al.*, 2005, 2010). O material utilizado para o isolamento de poços, segundo o Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP, 2017), deve ser resistente e impermeável aos fluidos encontrados no reservatório, ser isolante, possuir aderência com as interfaces, permanecer no local desejado e possuir resistência mecânica para suportar as condições do poço. Portanto, é necessária a busca por materiais alternativos ao cimento que possam suprir as necessidades para um isolamento e sustentação adequados de poços, além de garantir a sua integridade por longos períodos e evitar ou reduzir a necessidade de reparos.

A utilização de resinas como material alternativo ao cimento vem chamando atenção da comunidade científica devido ao seu poder de vedação, penetração e alta resistência mecânica (Beharie *et al.*, 2015; Jones *et al.*, 2013; Pardeshi *et al.*, 2016; Urdaneta *et al.*, 2014; Vicente Perez *et al.*, 2017). Apesar de existirem alguns estudos comprovando que resinas epóxi podem ser uma solução efetiva para promover o

isolamento de poços, ainda há uma grande resistência para sua ampla utilização (Vicente Perez *et al.*, 2017). Desta forma, para um melhor entendimento do comportamento deste material polimérico em condições representativas de poço de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂, o presente trabalho avaliou o efeito da exposição ao CO₂ nas propriedades de resistência química e mecânica de diferentes blendas de resinas epóxi. Os materiais poliméricos, formulados a partir da preparação de blendas de resinas epóxi comerciais em diferentes proporções, foram submetidos a ensaios de degradação na temperatura de 65 °C e pressão de 150 bar por 7 dias em meio aquoso saturado com CO₂. A caracterização físico-química e mecânica dos materiais poliméricos foi realizada por teste de inchamento (*swelling test*), microtomografia de raios-X (Micro-CT), ensaio de compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Posteriormente, a partir da análise combinada dos dados com o uso da metodologia de superfície de resposta (RSM), análise de correlação (CA), análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) e análise de componentes principais (PCA), foram identificadas as blendas de resina ideais para atender diferentes aplicações em poços.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo propor blendas de resinas epóxi comerciais para aplicação em operações de abandono e reparo de poços de petróleo em condições de armazenamento geológico de CO₂.

2.1. Objetivos Específicos

- Definir formulações de blendas de resinas epóxi para aplicação como material de reparo e abandono de poços de petróleo;
- Realizar ensaios de degradação a condições representativas de poços de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂ (pressão de 150 bar e temperatura de 65 °C em meio de água saturada com CO₂);
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas das blendas de resinas epóxi antes e após os ensaios de degradação por CO₂;
- Avaliar a resistência química das blendas de resinas epóxi frente ao CO₂ pelo acompanhamento de alterações químicas e microestruturais após os ensaios de degradação por CO₂;
- Identificar as blendas de resina epóxi que possuem os melhores desempenhos para a potencial aplicação em operações de reparo e abandono de poços em ambientes ricos em CO₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a uma revisão da literatura envolvendo o armazenamento geológico de dióxido de carbono e poços de petróleo, com ênfase: (i) na fase de abandono, (ii) no reparo de poços, (iii) nas propriedades de resinas e (iv) em como as resinas poliméricas podem ser utilizadas em substituição à cimentação convencional. Ao final do capítulo são apresentados alguns estudos de caso com utilização de resinas em operações de recuperação e abandono de poços, enfatizando a necessidade e importância do presente estudo.

3.1. Armazenamento geológico de dióxido de carbono

Segundo o estudo realizado pela Agência Internacional de Energia (IEA, 2020), as emissões totais de CO₂ no ano 2000 foram de 23.240 Mt e em 2017 avançaram para 32.840 Mt, resultando em um aumento de 41% das emissões em 17 anos. Além disso, segundo a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA), a temperatura média global em 2019 foi de 0,95 °C acima da média do século XX. Esta alarmante elevação na temperatura média global é causada pelo aumento da concentração atmosférica de CO₂ e outros gases do efeito estufa (NOAA, 2020).

Como alternativa, o armazenamento de CO₂ em reservatórios geológicos é considerado uma das mais importantes tecnologias para a redução dos gases de efeito estufa na atmosfera e este consiste na injeção de CO₂, oriundo de fontes estacionárias emissoras de gases (como indústrias cimenteiras, siderúrgicas e petroquímicas), em formações rochosas subterrâneas profundas. Estas formações possuem características porosas e podem suportar grandes volumes de CO₂ durante milhões de anos. Existem diferentes reservatórios em que o armazenamento pode ser realizado, dos quais se destacam campos de óleo e gás, formações salinas profundas

e camadas de carvão (Ketzer et al., 2016; Metz et al., 2005; Ravagnari et al., 2008; Solomon, 2007). Geralmente o CO₂ é injetado nos reservatórios no estado supercrítico, com pressões superiores a 7,38 MPa e temperaturas superiores a 31 °C, para adquirir a densidade de um líquido, entre 600 e 800 kg/m³, o que permite o armazenamento de uma maior quantidade, ocupando um volume menor (Bachu, 2000; Ketzer et al., 2016; Metz et al., 2005).

O CO₂ injetado é mantido nos reservatórios geológicos por meio de mecanismos de aprisionamento físicos e geoquímicos. Para que o aprisionamento físico ocorra é necessária a existência de uma camada de rocha selo acima do reservatório de armazenamento, ou seja, uma camada de rocha impermeável acima da camada das rochas porosas onde o CO₂ é injetado, não permitindo a migração do fluido para a superfície. No aprisionamento estrutural, o fluido preenche os poros da formação rochosa que retêm o CO₂ (Ketzer et al., 2016; Metz et al., 2005; Ravagnari et al., 2008; Solomon, 2007). Além do aprisionamento físico, existem os meios de aprisionamento geoquímicos, sendo estes o aprisionamento residual, por solubilidade (dissolução do CO₂ na água) e mineral (mineralização do CO₂ na forma de carbonatos) (Mortezaei *et al.*, 2018).

Além de reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera, o armazenamento geológico de carbono pode ser utilizado para aumentar a produção de óleo e gás em reservatórios de petróleo depletados, trazendo benefícios econômicos além dos ambientais. Ao injetar CO₂ em um reservatório depletado, onde há óleo residual nos poros da rocha reservatório, é possível recuperar petróleo adicional e aumentar a vida útil econômica do poço por dez anos ou mais (Ketzer *et al.*, 2016; Mathiassen, 2003; Metz *et al.*, 2005). Esta técnica é chamada de recuperação avançada de petróleo (EOR) e será abordada novamente no tópico 3.2. A Figura 3.1 ilustra a injeção de CO₂ para recuperação de óleo, juntamente com o seu armazenamento.

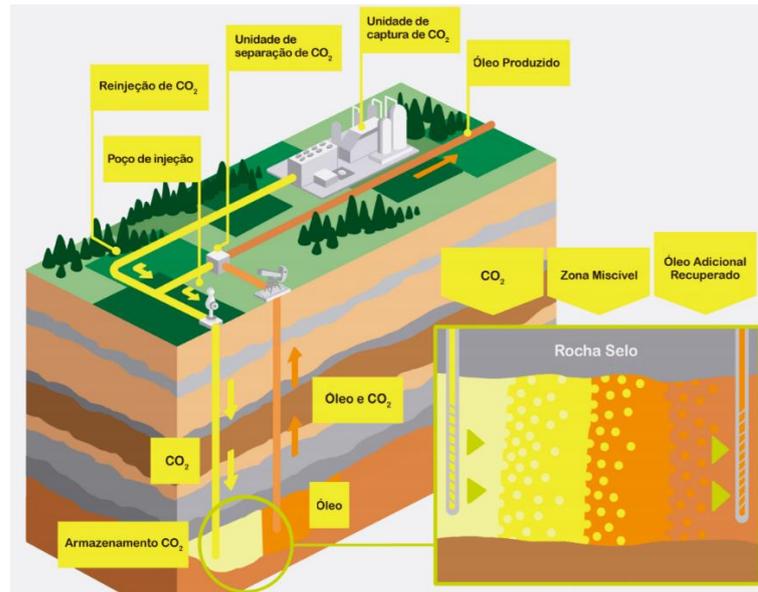


Figura 3.1. Representação de operação de injeção de CO₂ para EOR e armazenamento de CO₂ em campos de óleo e gás. Adaptado de Ketzer *et al.* (2016).

Reservatórios produtores de petróleo que, após serem exauridos, são utilizados para o armazenamento de CO₂, formam um sistema de circuito fechado, sem emissões de CO₂. O CO₂ retirado do reservatório, que está associado ao óleo recuperado, é separado e reinjetado no reservatório juntamente com o CO₂ capturado de outros sistemas (Ketzer *et al.*, 2016).

Um fator de extrema importância ao pensar no armazenamento geológico de CO₂ é a segurança. É necessário garantir que não ocorrerão vazamentos ou fuga de fluidos armazenados, bem como planejar opções para reparos quando necessário. A probabilidade de vazamentos depende principalmente da integridade do poço em que o CO₂ será injetado, da rocha selo localizada sob o reservatório e dos possíveis mecanismos de aprisionamento na formação geológica utilizada (Blackford *et al.*, 2013; Cailly *et al.*, 2005; Mortezaei *et al.*, 2018; Solomon, 2007). Neste processo, os possíveis vazamentos podem ocorrer, principalmente, através de defeitos na coluna de revestimento ou por caminhos encontrados na rocha selo, permitindo que o fluido chegue a zonas com baixa permeabilidade e difundindo para a atmosfera, conforme pode ser visualizado na Figura 3.2.

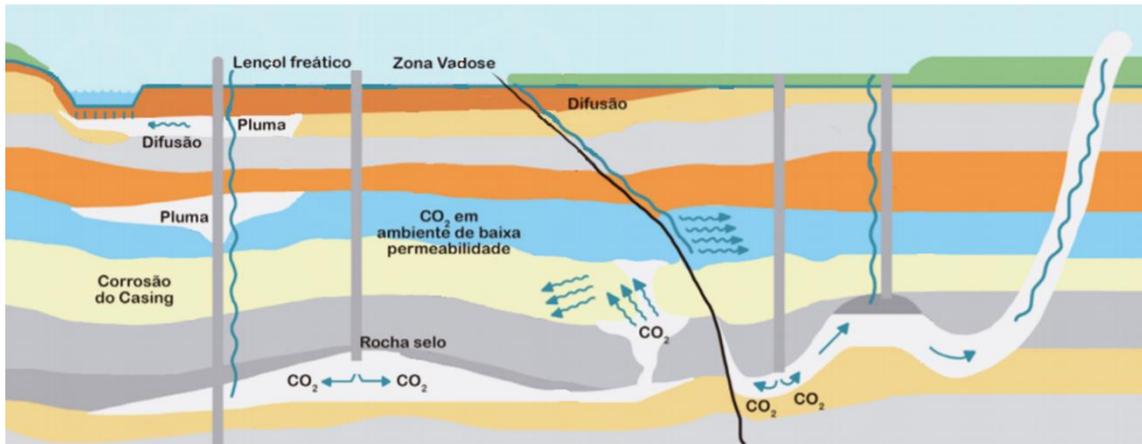


Figura 3.2. Possíveis vias de vazamentos do CO₂ em um reservatório de armazenamento geológico de CO₂. Adaptado de Ketzer *et al.* (2016) *apud* CO₂ Capture Project.

A descoberta destes vazamentos ocorre com o uso de ferramentas de monitoramento atmosférico, do solo e da água. É considerado aceitável vazamentos de até 1% do CO₂ armazenado em mil anos (Ketzer *et al.*, 2016). Segundo Blackford *et al.* (2013), há evidências que indicam que vazamentos de CO₂ decaem ao longo do tempo, mesmo sem ações mitigadoras, devido aos mecanismos de aprisionamento geoquímicos e a diminuição da pressão no reservatório após o vazamentos. Porém, em caso de vazamento em um local de armazenamento de CO₂, medidas devem ser tomadas (Metz *et al.*, 2005), podendo estas ser, em caso de problemas de integridade de poços, as técnicas padrão para o reparo de poços que serão explicadas no tópico 3.2.1, ou ainda a interceptação do reservatório e extração do CO₂.

3.2. Poços de petróleo

Os poços podem ser localizados em terra, chamados de *onshore*, ou no mar, chamados de *offshore* (Almeida, 2006). Um poço de petróleo ativo pode possuir diferentes objetivos, tais como: (i) exploração, que consiste na procura de petróleo e gás; (ii) produção, sendo esta a exploração de petróleo e gás; (iii) injeção, onde fluidos são injetados com o objetivo de aumentar os níveis de produção (Aarlott, 2016) e; (iv) para o armazenamento geológico de carbono. Segundo Assmann (2008), a vida útil de um poço para fins de produção de óleo e gás pode ser dividida em quatro etapas, sendo estas a perfuração, completação, produção e abandono. A Figura 3.3 apresenta um fluxograma contendo as principais etapas para a operação de um poço

de petróleo, considerando o uso, também, para operações de injeção de CO₂ para EOR e armazenamento geológico de carbono.

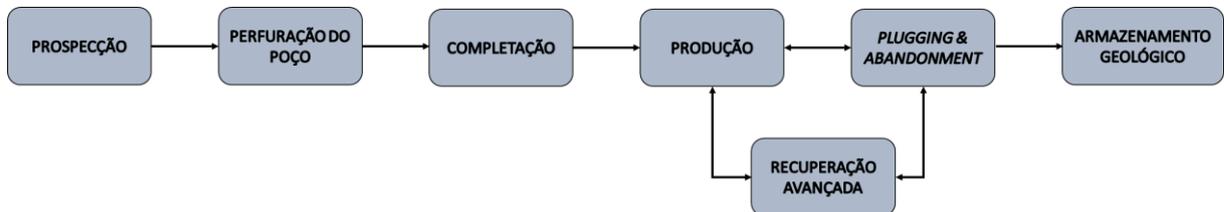


Figura 3.3. Fluxograma das principais etapas de operações de um poço de petróleo. Fonte: A autora (2020).

A descoberta da existência de hidrocarbonetos em formações geológicas ocorre na fase de prospecção. Nesta fase são realizados diversos estudos e análises, principalmente geológicos e geofísicos, para que seja possível identificar locais prováveis e favoráveis para a existência de hidrocarbonetos. Frações de óleo e gás são encontradas em rochas porosas, chamadas de rochas-reservatório. As rochas-reservatório são localizadas abaixo de formações geológicas compostas por rochas selo, que tem como característica a baixa permeabilidade, criando uma barreira para que ocorra a acumulação e o aprisionamento de óleo e gás natural (Thomas, 2004).

Após a fase de prospecção é realizada a perfuração do poço, podendo chegar a mais de 6000 metros de profundidade (Almeida, 2006). A perfuração do solo ocorre com o uso de uma broca de perfuração, localizada na extremidade de uma coluna de perfuração. Um fluido chamado de lama de perfuração (composto por bentonita) é bombeado na coluna de perfuração, passando pela broca e pelo espaço anular existente entre a coluna de perfuração e as rochas, conforme mostrado na Figura 3.4. A lama de perfuração tem como objetivo a remoção dos detritos da perfuração, chamados de “calha”, garantindo que a broca permaneça refrigerada e lubrificada (Assmann, 2008; Thomas, 2004).

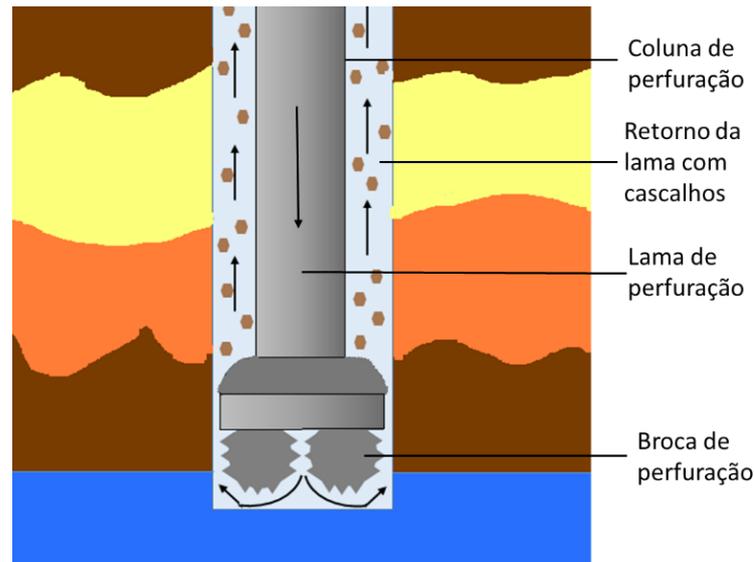


Figura 3.4. Esquema de perfuração de um poço com uso de broca rotativa e lama de bentonita para a remoção da calha. Fonte: A autora (2020).

Quando a profundidade desejada é atingida, a coluna de perfuração é retirada e é colocada uma coluna de tubos de aço, chamado de revestimento, para preservar a integridade estrutural das formações geológicas perfuradas e permitir a ligação da formação alvo com a superfície. Após o posicionamento do revestimento, é realizada a cimentação primária, onde o cimento é injetado no espaço anular entre as rochas e o revestimento, para a obtenção de fixação e vedação permanente do espaço anular. Esta sequência de operações é repetida com brocas de dimensões menores até que se atinja a profundidade necessária para a extração do óleo (Assmann, 2008; Thomas, 2004).

Existem diversos esforços mecânicos que um poço deve suportar, causados por tensões geradas por mudanças de pressão no interior do revestimento e por mudanças de temperatura (IBP, 2017). Quanto mais profundo um poço, maior serão as temperaturas e pressões encontradas, sendo que em um poço com mais de 6100 metros de profundidade podem ser encontradas temperaturas acima de 204 °C e pressões acima de 140 MPa (Freitas, 2011).

A cimentação é uma fase de extrema importância tanto no aspecto técnico quanto econômico, sendo responsável por evitar a migração de fluidos no anular, além de suportar mecanicamente o revestimento e evitar a corrosão dos tubos de revestimento. Uma boa cimentação deve garantir que não ocorram vazamentos entre

os fluidos das formações rochosas e o poço e, entre o poço e a superfície (Freitas, 2011; IBP, 2017). Quando há defeitos de cimentação, canais no espaço anular (em torno do revestimento) podem surgir, gerando a migração de fluidos. Neste caso, a cimentação secundária é necessária apenas para o abandono do poço ou para correções de falhas da cimentação primária. As operações de cimentação secundária podem ser divididas em: (i) tamponamento, onde é criada uma barreira dentro da coluna de revestimento, vedando inteiramente o poço para o seu abandono e criação de desvios; e (ii) *squeeze*, que é a injeção forçada de cimento quando há necessidade de correção da cimentação primária em locais para impedir vazamentos. Operações para interromper vazamentos são difíceis de serem implantadas, portanto é importante impedir tais situações, evitando problemas de segurança, ambientais e econômicos (Freitas, 2011; Schlumberger, 2020a).

A mistura de cimento, água e aditivos utilizada para a cimentação de poços petrolíferos é chamada de pasta de cimento. Algumas propriedades desta pasta são fundamentais para que seja possível bombear o conteúdo para dentro do poço, se deslocar no anular, ser curada no local adequado e suportar as condições encontradas no poço. As variáveis como tempo de lançamento da pasta no espaço anular, pressão e temperatura das formações influenciam diretamente no comportamento da pasta. Dessa forma, as propriedades físicas necessárias da pasta fresca variam conforme as condições de cada operação, sendo bastante comum o uso de aditivos como acelerador ou retardador de pega, dispersante, adensante, controlador de filtrado e antiespumante (Broni-Bediako, 2016; Freitas, 2011).

Após as etapas de perfuração e cimentação do poço é realizada a fase de completção, a qual consiste em instalar os equipamentos de superfície para permitir um poço viável e seguro para a produção de óleo e gás e injeção de fluidos (Miranda, 2010). Ao término desta etapa, inicia-se o período da produção do poço, retirando-se óleo, gás natural, água e outros fluidos do reservatório, como o CO₂ (Thomas, 2004).

Durante a produção, é possível retirar apenas parte do petróleo contido em um reservatório. No Brasil, o fator de recuperação médio de petróleo, ou seja, o volume de petróleo que é retirado em relação ao volume de petróleo existente no reservatório, é de apenas 21%. Este valor encontra-se muito abaixo da média mundial, que é de

35%, enquanto no Reino Unido o fator de recuperação chega a 46% e na Noruega chega a 70%. Quando o fator de recuperação previsto no projeto de exploração do reservatório é atingido, geralmente opta-se pelo encerramento de suas operações ou o seu abandono. Porém, se ainda há óleo e gás recuperáveis, existem alternativas além do abandono permanente, como o abandono temporário ou a utilização de métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) (ANP, 2017; Furtado *et al.*, 2018; Kokal *et al.*, 2010).

A recuperação avançada ou recuperação secundária consiste na injeção de um fluido para dentro do poço, como água ou CO₂, para melhorar a eficiência de drenagem e aumentar a pressão do reservatório, sendo possível realizar a retirada de uma quantidade adicional de óleo (Assmann, 2008; Mathiassen, 2003; Thomas, 2004). A opção de recuperação avançada pode aumentar o fator de recuperação em até 50%, porém muitas vezes esta alternativa não é viável devido aos custos adicionais, resultando em abandonos prematuros de reservatórios e poços (Furtado *et al.*, 2018; Kokal *et al.*, 2010).

Quando a vida produtiva do poço termina, ou quando a operação do poço não é mais viável economicamente, ocorre o seu abandono. Esta fase é prevista para todos os poços perfurados. Em 2017, por exemplo, o Reino Unido teve um custo de cerca de US\$ 80 milhões para o descomissionamento de poços (Furtado *et al.*, 2018).

3.2.1. Abandono de poços

A operação de abandono de poços de petróleo, também conhecida como *Plugging & Abandonment* (P&A), ocorre no fim da vida produtiva de um poço. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), em abril de 2020, mais de 9 mil poços dos quase 30 mil perfurados no Brasil, já foram abandonados ou estão em processo de abandono.

Segundo Barclay *et al.* (2001), esta operação tem como objetivo o isolamento do poço para que gases, óleo e água não migrem para a superfície. Os efeitos negativos, como de vazamentos de alguns poços abandonados, podem ser sentidos durante muitos anos. Em 2001, havia uma estimativa de custos de abandono de 6.500

plataformas de petróleo *offshore* ao redor do mundo entre US\$ 29 a US\$ 40 bilhões. O material mais utilizado para o isolamento de um poço de petróleo é o cimento, porém este material é bastante suscetível a degradação por gases ácidos como o CO₂, o que pode resultar em migração de fluido para a superfície ou até o colapso da estrutura do poço (Barclay *et al.*, 2001).

O Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP) recomenda uma série de diretrizes para o abandono correto de poços, garantindo a sua integridade e seguindo os critérios estabelecidos a partir da resolução ANP n° 46 de 03 de novembro de 2016 (Agência Nacional do Petróleo, 2016). Estas operações podem ter como objetivo o abandono permanente do poço, quando não há interesse de sua posterior utilização; ou seu abandono temporário, quando há algum tipo de interesse em sua posterior reativação (IBP, 2017).

Para que a integridade de um reservatório seja mantida após seu abandono, sem que ocorra a migração de fluidos pelo interior do poço ou pelos espaços anulares até a superfície terrestre ou marinha, são utilizados conjuntos solidários de barreiras (CSBs) nas regiões que possuem formação rochosa selante, conforme o exemplo da Figura 3.5.

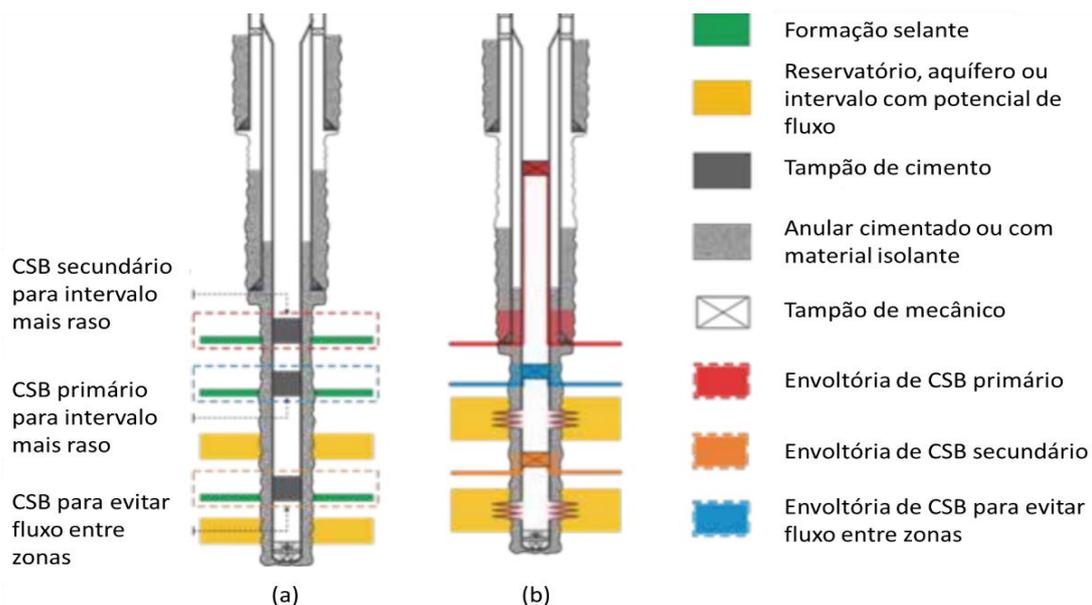


Figura 3.5. Exemplos de CSBs para o abandono (a) permanente e (b) temporário de poços. Fonte: IBP (2017).

Segundo o IBP, é necessária a utilização de pelo menos dois CSBs, separados ou combinados, para evitar a migração de fluidos para o meio externo e, no mínimo um CSB, para evitar o fluxo entre zonas não conectadas naturalmente, porém interligadas pela perfuração do poço, como por exemplo reservatórios ou aquíferos. Os elementos do CSBs para o abandono permanente são tampões e anulares constituídos geralmente de cimento *Portland*, mas que também podem ser constituídos por um material alternativo, os quais devem possuir as seguintes características: impermeabilidade à fluidos; ter a capacidade de vedar as interfaces com a tubulação, cimentação e formação rochosa; permanecer no local desejado do poço; manter a sua integridade; ser resistente aos fluidos e condições encontradas no fundo do poço (como CO₂, H₂S, hidrocarbonetos, salmouras e altas temperaturas e pressões); e possuir resistência mecânica para suportar as solicitações previstas no poço (IBP, 2017).

Segundo Abshire *et al.* (2012), as operações básicas de P&A *onshore* e *offshore* são bastante parecidas. Em ambas, a decisão para o abandono é baseada em questões econômicas, ou seja, quando os custos de operação são iguais ou superiores a receita da produção, ou quando ocorrem problemas no poço em que o reparo não é economicamente viável. Porém, o custo para o abandono é alto, cerca de milhões de dólares por poço, especialmente quando se trata de perfurações em águas profundas. Em 2012, por exemplo, já havia uma estimativa de custo para o abandono de plataformas fixas (as menos onerosas), no Reino Unido, na ordem de US\$ 1 a 2 milhões por poço. Já para o abandono de uma unidade de perfuração flutuante semi-submersa ou dinamicamente posicionada, foi estimado um custo na ordem de US\$ 5 a 6 milhões (Abshire *et al.*, 2012).

Existem diferentes regulamentos ao redor do mundo para as operações de P&A, porém todas possuem os mesmos objetivos: (i) de isolar permanentemente, (ii) proteger aquíferos e futuras zonas comerciais, (iii) prevenir vazamentos pelo poço para o meio ambiente e leito marinho e (iv) remover os equipamentos da superfície até um determinado nível abaixo da superfície (Abshire *et al.*, 2012). Além dos altos custos para a fase de abandono de um poço de petróleo, não há um retorno financeiro para as atividades envolvidas nesta etapa. Os valores variam para cada tipo de poço e região. No Brasil, não há divulgação destes gastos, porém segundo Furtado *et al.*

(2018), são estimados valores superiores a 24 milhões de dólares para operações *offshore*, considerando duração média de dois meses. A Figura 3.6 apresenta o custo médio, em milhões de dólares, para o abandono de poços no Reino Unido, Noruega e Golfo do México.

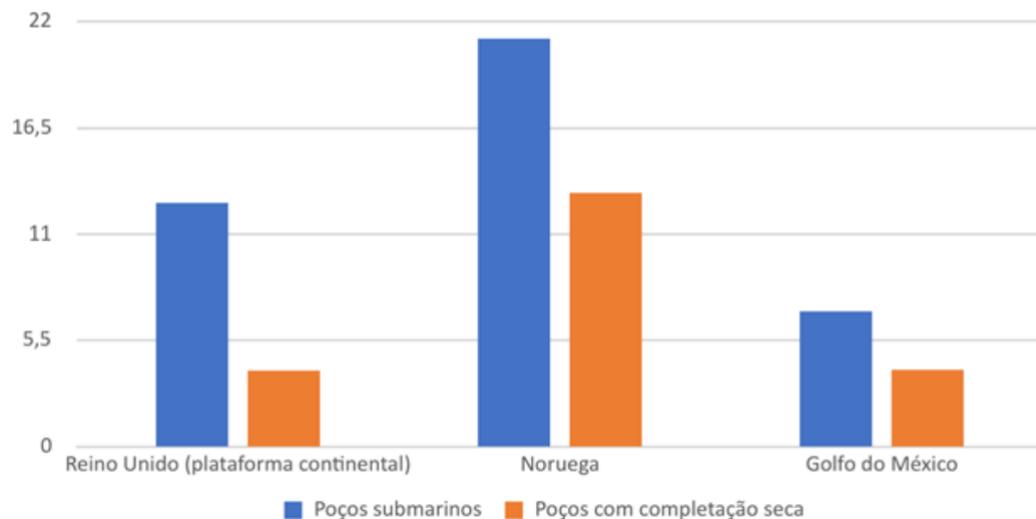


Figura 3.6. Custo médio estimado para o abandono de poços em operações *onshore* e *offshore*. Ordem de grandeza dos valores em milhões de dólares (USD). Fonte: Furtado *et al.* (2018).

Segundo Furtado *et al.* (2018), é estimada a desativação de cerca de 2000 projetos *offshore* no mundo, com um orçamento estimado em torno de US\$ 210 bilhões entre os anos de 2021 e 2040.

3.2.2. Reparo de poços

Poços ativos entre 20 e 30 anos geralmente apresentam problemas de integridade devido a falhas no cimento, aço e interfaces, causados principalmente por processos de corrosão e degradação. Estas falhas resultam em diversos caminhos preferenciais de vazamentos de fluidos (Beharie *et al.*, 2015). Porém, falhas ou problemas na cimentação de poços podem ocorrer em qualquer fase de operação, desde a perfuração até o seu abandono (Barclay *et al.*, 2001).

Segundo Urdaneta *et al.* (2014), as quatro principais causas de vazamento de gás em poços são devido a:

- Resíduos de lama entre o cimento e a formação permeável;
- Pressões hidrostáticas, permitindo que o gás penetre no cimento ainda não curado, formando canais;
- Falhas do cimento que ocorrem durante a cura;
- Fraturas por estresse ocasionado por tensões encontradas nos poços.

Na Figura 3.7 é possível observar os possíveis locais de vazamento em um poço abandonado e tamponado com pasta de cimento. Os locais onde pode haver migração de fluidos, devido às falhas, perda de aderência, degradação, corrosão do revestimento, contaminação, estresse, entre outros, estão nas interfaces entre a coluna de revestimento e o cimento anular; entre a coluna de revestimento e o tampão; e entre a formação rochosa e o cimento; assim como através do tubo de revestimento, devido a sua corrosão; ou através do microanular (*microannulus*), que configuram-se como pequenos espaços degradados ou canais formados no cimento anular ou tampão.

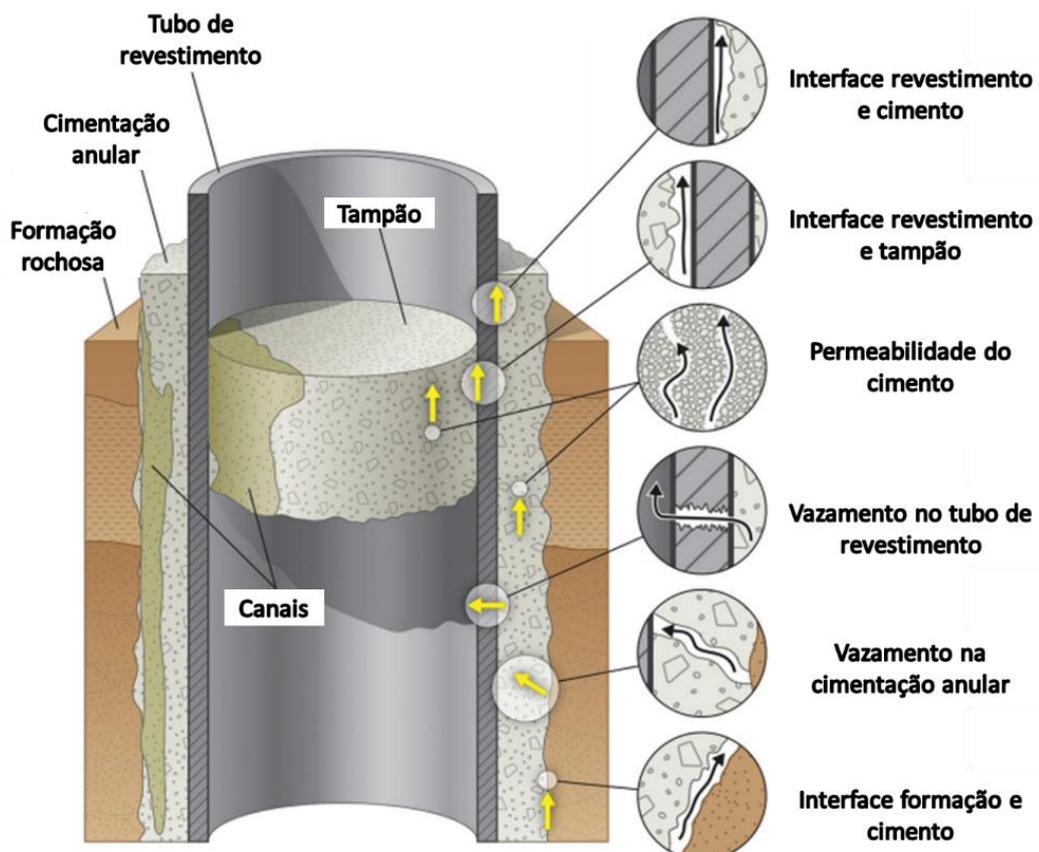


Figura 3.7. Possíveis locais de vazamentos em poços. Adaptado de Schlumberger (2017).

A detecção de vazamentos em poços nem sempre é imediata. Quando estes problemas ocorrem, geralmente é possível verificar um aumento da pressão nos anulares ou pressão na cabeça do poço (Jones *et al.*, 2013). Vazamentos em poços, além de causar sérios danos ambientais, também comprometem a integridade do reservatório, podendo causar danos à produção e aumentar a corrosão do revestimento (Vicente Perez *et al.*, 2017). Estes problemas devem ser reparados, no entanto, a manutenção corretiva é um processo complicado, com altos custos operacionais (Barclay *et al.*, 2001).

Como alternativa de reparo, geralmente é realizada a operação de *squeeze* com cimento. Nesta operação, a pasta de cimento é forçada em espaços vazios da cimentação. O *squeeze* utilizando cimento pode ser comprometido por diversos fatores, geralmente associados a contaminação durante a cura da pasta de cimento pelo fluido de formação, ou devido à incapacidade das partículas de cimento de penetrar em microcanais (Urdaneta *et al.*, 2014). A penetração do cimento nos canais é limitada pelo tamanho relativamente grande de suas partículas, pois quando o cimento alcança um microcanal, pode ocorrer o *particle bridging*, ou seja, as partículas maiores são “barradas” e apenas o material filtrado atinge o microcanal, e como resultado levando a formação de uma vedação não consistente (Vicente Perez *et al.*, 2017).

Nesse contexto, a utilização de resinas epóxi é ideal para isolamentos quando há vazamento de gases em poços. Uma das vantagens de utilizar formulações vedantes com base epóxi é a ausência de partículas sólidas, permitindo a penetração profunda da resina em pequenas rachaduras e fendas, selando vazamentos sem o risco de ocorrência de *particle bridging* (Jones *et al.*, 2013; Urdaneta *et al.*, 2014). A Figura 3.8 demonstra uma simulação de reparo de falhas com a utilização de resina epóxi (destacada em vermelho), na qual é possível observar o preenchimento da falha entre o tubo de revestimento e a pasta de cimento utilizada para o preenchimento do espaço anular.

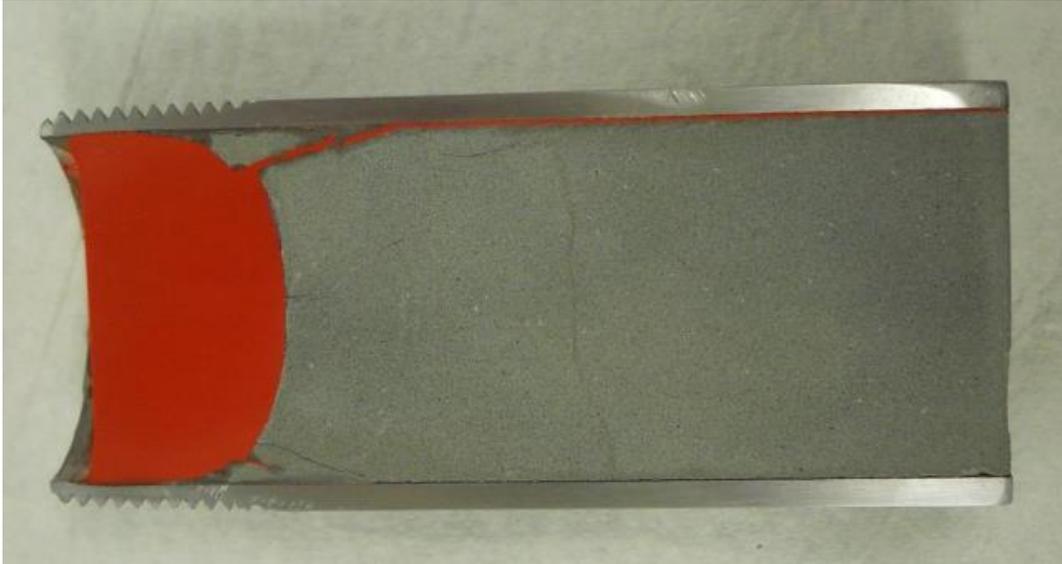


Figura 3.8. Simulação de reparo de falhas no cimento utilizando resina epóxi. O preenchimento da resina pode ser observado em vermelho. Fonte: Urdaneta *et al.* (2014).

A aplicação de resinas para operações corretivas de poços vem chamando atenção devido à sua capacidade de penetração em pequenos espaços e de sua alta resistência à compressão (Beharie *et al.*, 2015; Dahlem *et al.*, 2017; Jones *et al.*, 2013; Pardeshi *et al.*, 2016; Urdaneta *et al.*, 2014; Vicente Perez *et al.*, 2017). Cada operação de reparo deve ser analisada para determinação de qual método se torna vantajoso considerando a relação entre custos e benefícios.

3.3. Resinas como material alternativo ao cimento para aplicação em operações de abandono e reparo de poços de petróleo

Segundo o IBP (2017), existem materiais que podem ser utilizados como substitutos ao cimento, sendo definidos como:

“Pasta de material alternativo que se solidifica e isola hidraulicamente o interior do poço. Estes materiais alternativos são as resinas ou outros materiais com características cimentícias que não o cimento *Portland*” (IBP, 2017).

Existem diversos tipos de resina que, segundo Vicente Perez *et al.* (2017), possuem elevada resistência mecânica e podem ser aplicadas em poços de petróleo. As resinas epóxi e fenólicas já foram utilizadas para reparo de vazamentos, controle

de areia, isolamento de zonas e abandono de poços. Entretanto, segundo Morris *et al.* (2012), a resina epóxi base Bisfenol-A é a mais utilizada.

As resinas são polímeros (macromolécula composta pela repetição de diversos meros) orgânicos, geralmente utilizadas como adesivos ou revestimentos em diversas áreas de aplicação (Morris *et al.*, 2012). Existem dois tipos de resinas: as termoplásticas e as termofixas (ou termorrígidas). A primeira consiste em monômeros ligados, formando cadeias poliméricas que podem sofrer transformações físicas reversíveis quando pressão ou temperatura são aplicados. Como exemplo de resinas termoplásticas, podemos citar o polipropileno e o polietileno (Matanovic *et al.*, 2012).

As resinas termofixas, diferente da anterior, são insolúveis e infusíveis após a sua cura, podendo ser moldadas apenas uma vez (Matanovic *et al.*, 2012). A cura da resina ocorre quando há mudanças nas suas propriedades físicas devido a reação química com um agente de cura ou catalisador. Após sofrer o processo de cura, o material polimérico, que se apresentava como um líquido viscoso ou pó, forma ligações cruzadas tornando o material rígido a partir de uma transformação química irreversível. As ligações cruzadas formam uma rede tridimensional extremamente forte através da união de cadeias poliméricas, fazendo com que as resinas termofixas sejam resistentes e estáveis em uma ampla faixa de temperatura (Canevarolo Jr, 2006).

Um exemplo de resina termofixa é a resina epóxi, que possui um baixo peso molecular, sendo formada por diversos grupos epóxi conforme demonstrado na Figura 3.9. Quando moléculas polifuncionais, como agentes de cura ou catalisadores (aminas, álcoois, tióis, entre outros), são adicionadas à resina epóxi, ocorre o processo de cura onde as moléculas reagem formando uma matriz densa e altamente reticulada. As propriedades físicas da resina curada são determinadas pela taxa de reação e pela extensão da rede reticulada formada. Estas propriedades variam em função da temperatura, tempo reacional, agente de cura e da composição química da resina epóxi (Morris *et al.*, 2012).

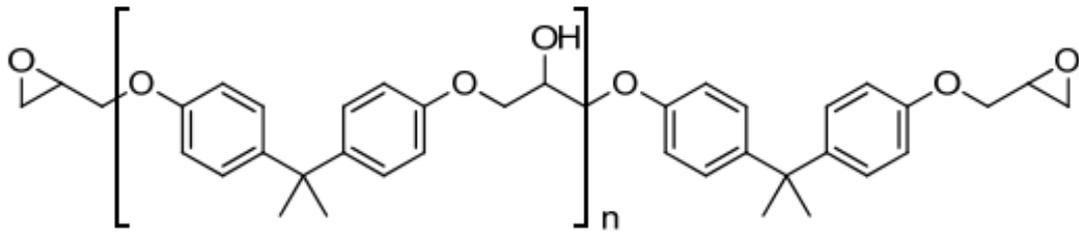


Figura 3.9. Estrutura química de resina epóxi a base de Bisfenol-A. Fonte: Morris *et al.* (2012).

Segundo Lewandowski (1987), as resinas epóxi, ao serem expostas ao CO₂, sofrem alterações na sua estrutura, conforme demonstrado na imagem abaixo.

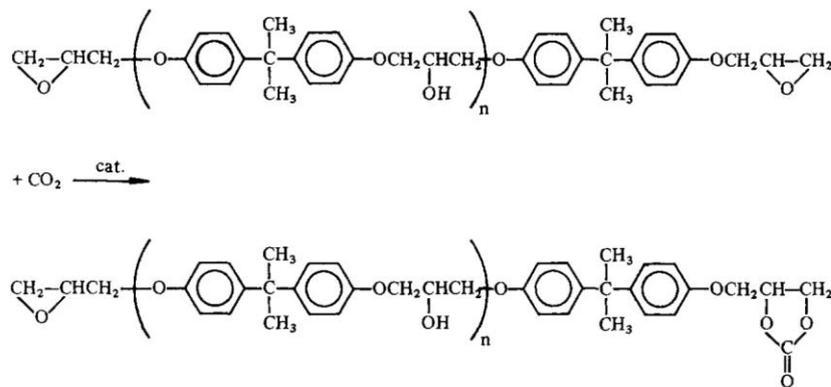


Figura 3.10. Reação química do CO₂ com resinas epóxi. Fonte: Rokicki (1987).

O produto obtido após a reação de uma resina epóxi com CO₂ é um líquido amarelo de alta viscosidade (Rokicki, 1987). A transformação química de resinas epóxi melhora a estrutura da rede epóxi pela adição de cadeias poliméricas flexíveis e leva à formação de uma fase homogênea durante a cura, portanto há estudos sobre a fixação de CO₂ para a modificação química da estrutura epóxi (Ghanbaralizadeh *et al.*, 2016). Porém, há uma escassez de estudos que indiquem se ocorre transformações químicas em resinas epóxi após a sua cura, quando expostas ao CO₂.

Segundo Canevarolo Jr (2006), existem diversos ensaios mecânicos que podem ser realizados para caracterização de materiais poliméricos. As forças envolvidas nos ensaios mecânicos podem ser na forma de tração, compressão, flexão, entre outros, sendo os resultados registrados em gráficos de tensão por deformação. Nestes ensaios é possível quantificar a resistência mecânica do material

por meio de parâmetros como o módulo de elasticidade, tensão máxima suportada, tenacidade, entre outros (Canevarolo Jr, 2006).

Outros parâmetros, como a taxa de deformação, também afetam diretamente o comportamento dos polímeros. Na Figura 3.11 é possível verificar o comportamento de um polímero epóxi quando diferentes taxas de deformação são aplicadas. Pode-se observar que quanto mais rápida a taxa de deformação, maior a tensão necessária para provocar uma determinada deformação.

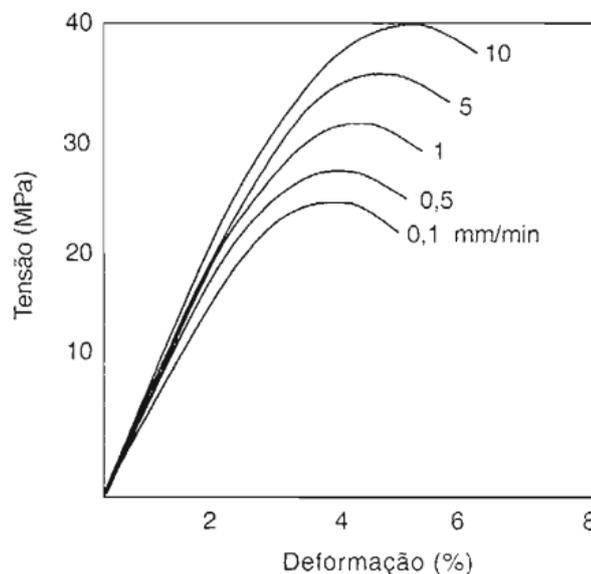


Figura 3.11. Ensaio de tensão-deformação do polímero epóxi submetido a diversas taxas de deformação. Fonte: Canevarolo Jr (2006).

O comportamento mecânico de um polímero é diretamente afetado pelas suas características estruturais, como a estrutura química, cristalinidade, entre outros. Em relação a estrutura química do polímero, é possível identificar o seu comportamento mecânico conhecendo a sua temperatura de transição vítrea (T_g) e a sua temperatura de fusão (T_m). Se a T_g for maior que a temperatura ambiente, é esperado um módulo de elasticidade entre 1 e 10 GPa, porém se a T_g for menor que a temperatura ambiente e o polímero for amorfo, é esperado um módulo de elasticidade menor, da ordem de 1 a 10 Mpa, e o polímero tenderá a se comportar com características de uma borracha (Canevarolo Jr, 2006).

Segundo Beharie *et al.* (2015), a utilização de resinas quando comparado ao cimento *Portland* classe G possui como vantagens maiores resistências química e mecânica (compressão e tração), maior flexibilidade, estanqueidade à gases, penetração profunda nas formações geológicas, além de possuir uma vida útil mais longa. Apesar de existirem evidências provando que a resina epóxi é uma solução efetiva para promover o isolamento entre zonas no poço, ainda há uma grande resistência para a sua ampla utilização, pois existe uma necessidade de seguir os regulamentos da indústria de petróleo e gás (Vicente Perez *et al.*, 2017). Além disso, as resinas são materiais mais onerosos que as pastas de cimento, por isso geralmente não são utilizadas para o isolamento primário, sendo aplicadas em poços onde a cimentação convencional não é suficiente para uma barreira eficaz, como em locais que possuem fraturas estreitas (Morris *et al.*, 2012)

As aplicações de resinas em poços possuem os mesmos princípios básicos que as aplicações de cimento. Porém, diferente do cimento, que inicia sua cura logo após a adição de água, a resina termorrígida inicia seu processo de polimerização após atingir um determinado estado termodinâmico e cinético, apresentando um risco menor de endurecimento adiantado (Beharie *et al.*, 2015). Outra vantagem da resina é a sua compacidade, sendo possível realizar a mistura de grandes volumes em misturador, permitindo a sua utilização em áreas remotas com pouco espaço ou onde é proibido o transporte de equipamentos pesados, como em operações *offshore* (Urdaneta *et al.*, 2014). Além disso, por se tratar de um material líquido viscoso, sem a necessidade de cargas secas, os sistemas de mistura são mais simples e o material pode ser bombeado para o fundo do poço com o uso de uma bomba padrão (Beharie *et al.*, 2015).

Outra vantagem deste material inclui a possibilidade de controle de suas propriedades por meio do ajuste da base da resina (agente de cura, catalisadores e diluentes reativos), alterando parâmetros como tempo de cura, resistência à compressão, módulo de elasticidade, viscosidade e densidade para uma melhor aplicação ao poço, podendo penetrar em espaços menores onde o cimento convencional não atingiria, como em pequenas fissuras canais para o reparo de poços (Beharie *et al.*, 2015; Jones *et al.*, 2013).

Segundo Matanovic *et al.* (2012), existem algumas características importantes para as resinas com aplicação em poços, como: (i) viscosidade dinâmica igual ou inferior a 0,02 Pa.s, possibilitando o seu bombeamento sem que ocorra excessiva perda de pressão; (ii) resistência à compressão após a cura, para suportar as condições encontradas em poços; (iii) tempo de cura adequado, para que o material solidifique no local desejado; (iv) resistência ao contato com água salina; e (v) não ser reativa com ácidos.

Ao ser bombeada para dentro de um poço, a resina está no estado líquido e logo sua viscosidade começa a aumentar devido a ação do agente de cura, até que ocorra a sua cura completa, se transformando em um material sólido. Enquanto a resina está no estado líquido, ocorre a transmissão de pressão hidrostática, ou seja, pode permitir a formação de bolhas. Este processo de formação de bolhas pode criar canais com caminhos preferenciais para o fluxo de gases, podendo gerar vazamentos. Nesse sentido, Urdaneta *et al.* (2014), realizaram um experimento para acompanhar o efeito da pressão hidrostática em uma resina ainda não curada, simulando uma situação em que a pressão do gás (injetado abaixo da coluna) é maior que a pressão hidrostática da coluna de resina. Para a realização do ensaio, os autores utilizaram uma coluna transparente que foi preenchida com resina epóxi imediatamente após a sua preparação. Os autores observaram que ocorreu a formação de bolhas de gás na resina, conforme é possível observar na Figura 3.12. Entretanto, concluiu-se que não ocorreram formações de canais, o que garante uma vedação adequada e evita vazamentos de gases após a cura da resina, que geralmente adquire uma resistência à compressão de 10000 a 20000 psi, dependendo da temperatura (Urdaneta *et al.*, 2014).



Figura 3.12. Ensaio de pressão hidrostática da resina líquida para avaliar a possibilidade de formação de caminhos preferenciais causados por migração de gases com pressão superior a pressão resultante da coluna hidrostática da resina. Fonte: Urdaneta *et al.* (2014).

Um dos maiores limitadores para a utilização de resinas epóxi em poços está relacionado com a sua incompatibilidade com fluidos base água, acelerando o efeito de cura da reação e gerando uma grande quantidade de calor. Jones *et al.* (2013) realizaram um experimento laboratorial para demonstrar esta limitação, o qual foi conduzido utilizando uma resina epóxi incompatível com água e outra compatível. Ambas foram misturadas em água e como resultado foi possível observar que a resina incompatível com água (“*previous resin*”) adquire uma coloração relativamente transparente ao ser homogeneizada com água, conforme ilustrado na Figura 3.13a, ocorrendo liberação de calor após alguns minutos. Por outro lado, com a resina compatível com água (“*water compatible resin*”), a sua coloração permanece opaca após a homogeneização e não há liberação de calor. Também foi observado que, após alguns minutos, a resina compatível com água se separa, formando uma mistura heterogênea com a água no topo devido a sua menor densidade em comparação a resina, conforme demonstra a Figura 3.13b. Os autores concluíram que, com o aprimoramento de resinas epóxi compatíveis com água, a sua utilização em poços se torna exequível (Jones *et al.*, 2013).

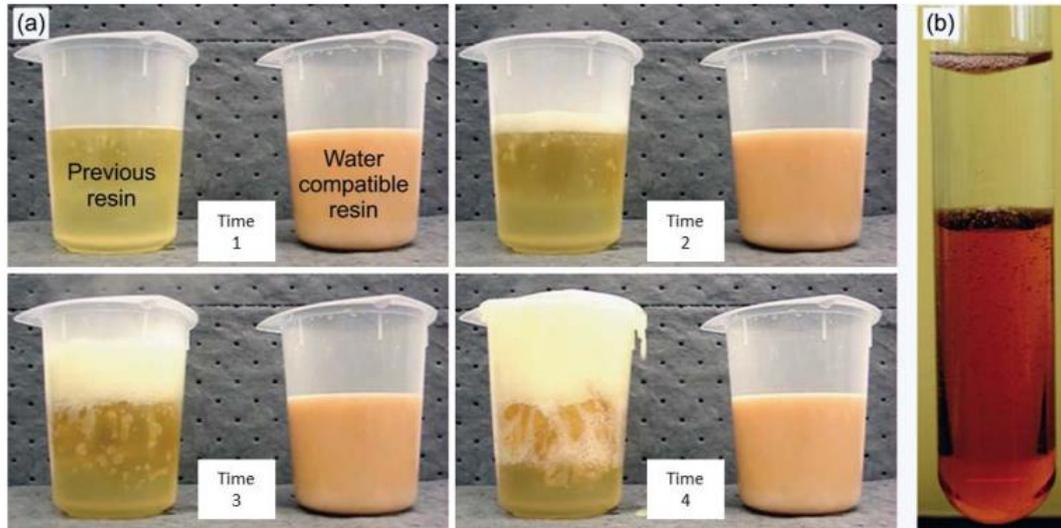


Figura 3.13. Experimento para (a) avaliar o comportamento de resinas expostas a água; (b) resina precipitada após mistura com água. Fonte: Jones *et al.* (2013).

Segundo Jones *et al.* (2013), na região nordeste dos Estados Unidos, companhias petrolíferas e de serviços de energia vêm trabalhando juntas para desenvolver soluções técnicas para produção de hidrocarbonetos de forma segura e econômica, a fim de remediar e prevenir o aumento de pressão na região anular de poços, causada por migração de gases. Nesse contexto, Jones *et al.* (2013) simularam em laboratório uma operação de *squeeze*, comparando a capacidade de penetração da resina e do cimento em um material poroso, conforme mostrado na Figura 3.14. Para este experimento, utilizou-se uma camada de areia com tamanho de grão entre 50 e 250 μm , que foi depositada no fundo de duas seringas de 60 mL. Na primeira seringa (Figura 3.14a), no topo da camada de areia foi colocada uma pasta de cimento classe G, preparada de acordo com as normas API, e na segunda (Figura 3.14b) foi colocada uma resina epóxi 100% líquida. Durante a cura do cimento, foi verificado apenas uma gota de água na ponta da seringa e pós a sua cura foi formada uma camada de cimento sob a areia, com uma clara interface cimento-areia, sem a mistura de ambos os materiais (Figura 3.14a). Com relação a resina, foi verificado que imediatamente após o contato dos dois materiais, a resina passou a molhar e passar através da areia, escoando para a ponta da seringa (Figura 3.14b). Após a cura da resina, verificou-se a vedação dos canais que foram penetrados pelo polímero (Jones *et al.*, 2013).

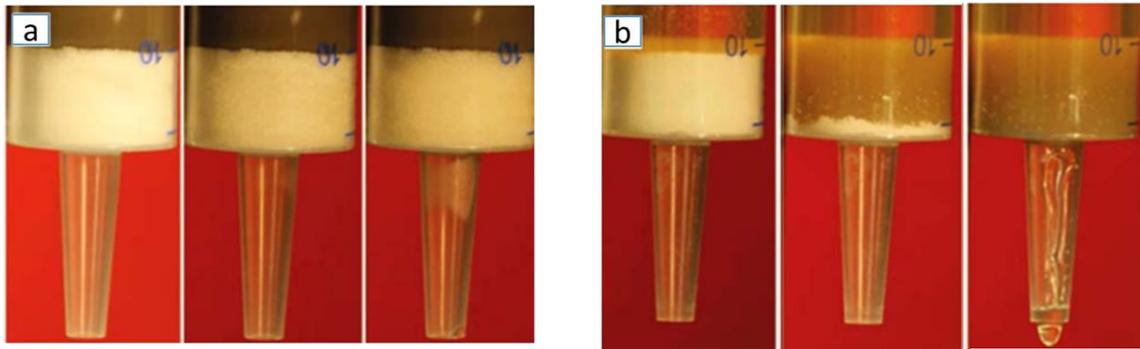


Figura 3.14. Experimento simulando uma operação de *squeeze* (a) com cimento e (b) com resina para avaliar a capacidade de penetração destes materiais. Adaptado de Jones *et al.* (2013).

Beharie *et al.* (2015) conduziu um estudo para demonstrar que uma resina termoendurecível possui as propriedades mecânicas necessárias para aplicação em tampões para o abandono de poços, mantendo a sua integridade mesmo após exposição as condições ambientais encontradas em poços. Nos seus experimentos, corpos de prova de resina epóxi e cimento foram preparados no formato de prismas (10x10x80 mm), que após curados foram expostos as condições de: (i) óleo cru (38° API), (ii) metano (100%), (iii) H₂S (5000 ppm) e (iv) CO₂ (com 5% de N₂, dissolvido em água de formação), sob pressão de 500 bar (10 bar para H₂S) e temperaturas de 100 °C e 130 °C durante 1, 3, 6 e 12 meses. Os resultados obtidos indicaram que inicialmente a resina apresentou 77 MPa de resistência à compressão e o cimento 58 MPa. Após exposição aos diferentes meios reacionais, o desempenho de resistência à compressão da resina epóxi sofreu alteração, conforme mostrado na Tabela 3.1. Não foram divulgados os resultados para o cimento após a exposição aos meios reacionais. Após a realização dos ensaios, os autores concluíram que a resina curada mantém sua integridade quando exposta às condições encontradas em poços (Beharie *et al.*, 2015).

Tabela 3.1. Resistência à compressão (MPa) de corpos de prova de resinas após exposição a diferentes fluidos de degradação. (Beharie *et al.*, 2015).

Fluido de degradação	Resistência à compressão (MPa)							
	1 mês		3 meses		6 meses		12 meses	
	100 °C	130 °C	100 °C	130 °C	100 °C	130 °C	100 °C	130 °C
Óleo cru	49	38	42	36	40	34	45	37
Metano	79	76	78	81	77	86	93	84
CO ₂	74	55	81	-	73	74	92	76
H ₂ S (10 bar)	38	48	50	54	52	64	54	50

Outra análise laboratorial foi realizada por Todorovic *et al.* (2016), com o objetivo de avaliar o poder de vedação de uma resina polimérica para reparo de vazamentos ocasionados no cimento anular de poços. Foram realizados experimentos simulando dois tipos de vazamentos, sendo eles: (i) falha do cimento, como rachaduras e (ii) descolamento da interface cimento/aço. As amostras de cimento *Portland* classe G, com 1,5 polegadas de diâmetro e 25 cm de altura, utilizadas para a realização do experimento foram preparadas conforme a norma API 10A, com cura a temperatura de 66 °C e pressão atmosférica. As amostras foram fraturadas e o polímero foi injetado para o teste de vedação. Após a realização dos testes, os autores concluíram que a resina é adequada para a vedação de rachaduras e descolamento da interface cimento/aço, sendo que esta penetrou em toda a extensão da falha, reduzindo significativamente a permeabilidade e a espessura média da fratura.

3.3.1. Exemplos de aplicações de resina em poços

Existem diversos poços ao redor do mundo, como na América do Norte, América do Sul, Europa e Ásia, onde optou-se pela utilização de resina, tanto para o abandono quanto para o reparo de poços. Na literatura, é possível encontrar a utilização da resina apenas como material isolante, mas também existem aplicações de resina juntamente com cimento e até com outros materiais compósitos. Existe inclusive a patente “*Method for Plugging a Well with a Resin*” (Bosma *et al.*, 2004) que propõe um método para as operações de construção, reparo e abandono de poços utilizando resina.

Neste capítulo, serão comentados seis estudos de caso que utilizaram resina como material isolante, relatados por Dahlem *et al.* (2017), Jones *et al.* (2013), Pardeshi *et al.* (2016), Beharie *et al.* (2015), com dois casos, e Vicente Perez *et al.* (2017), indicando o potencial de aplicabilidade e as potencialidades associadas ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos para aplicação nesta área.

Segundo Dahlem *et al.* (2017), um poço com problemas de operação, localizado fora da costa do estado da Luisiana nos Estados Unidos, teve que ser abandonado em 2015. Porém, em função de uma série de desafios, foi necessário optar por uma técnica de abandono não convencional. O material isolante deveria ser

bombeado pelos tubos de produção, passar por uma área restrita, devido a uma obstrução, e possuir propriedades que pudessem atuar como uma barreira permanente (Dahlem *et al.*, 2017). Ao serem realizados testes laboratoriais, foi verificado que uma resina selante à base de água e imiscível a fluidos tinha uma resistência ao cisalhamento 400% maior, quando comparado ao cimento convencional, além de possuir todas as propriedades necessárias para a aplicação desejada. Por esse motivo, foram bombeados aproximadamente 5.560 litros de resina com densidade de 1,67 g/cm³ pelos tubos de produção, conforme exemplificado no esquema apresentado na Figura 3.15. Após testes de pressão, verificou-se que o tamponamento obteve êxito, sendo este considerado o primeiro poço abandonado permanentemente apenas com uso de resina (Dahlem *et al.*, 2017).

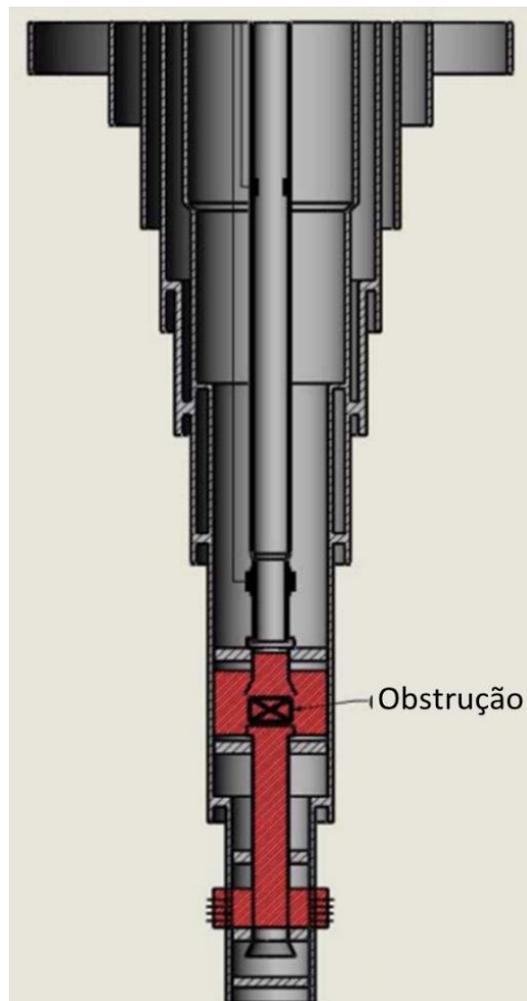


Figura 3.15. Apresentação esquemática do primeiro poço de petróleo abandonado com aplicação de resina em operação de tamponamento. O poço de petróleo está localizado fora da costa da Luisiana, nos Estados Unidos. Adaptado de Dahlem *et al.* (2017).

Segundo Jones *et al.* (2013), no nordeste dos Estados Unidos, foi verificado aumento de pressão no anular de um poço localizado em *Utica shale*, indicando que o isolamento com cimento não havia sido efetivo pela ocorrência de vazamento de gás para a superfície. O poço ainda estava na fase de construção e, portanto, a operação foi suspensa até que fosse possível reparar o problema. Ao analisar as opções de reparo, foi verificado que a utilização de cimento para a operação de *squeeze* poderia não ser eficaz, devido ao potencial de *particle bridging*, e, portanto, optou-se pela utilização de resina para esta operação.

A formulação utilizada foi composta por uma resina epóxi, agente de cura e um acelerador, adequando a formulação para que o processo de cura da resina começasse após 3 horas e 40 minutos e a uma temperatura de aproximadamente 63 °C. Assim, durante a etapa de bombeamento com duração próxima de 3 horas, a resina poderia ser facilmente bombeada para o poço sem o risco de iniciar o processo de cura. Outro requerimento para a aplicação da resina era de que adquirisse em 24 horas uma significativa resistência à compressão. Ao testar a formulação adequada, obteve-se uma resistência à compressão de 10 MPa após 24 horas e 32 MPa após 48 horas.

A operação de reparo no poço de *Utica shale* consistiu em três etapas de *squeeze* com resina, seguido de cimento. Inicialmente, foi colocado um tampão mecânico abaixo do local de vazamento. Após as operações necessárias antes do *squeeze*, foram realizadas as injeções de resina, seguida de cimento, conforme esquematizado na Figura 3.16b. Após verificar que a operação havia sido bem-sucedida e que não havia mais vazamento de gás, o cimento, os retentores e o tampão foram removidos e o poço pode voltar a operar.

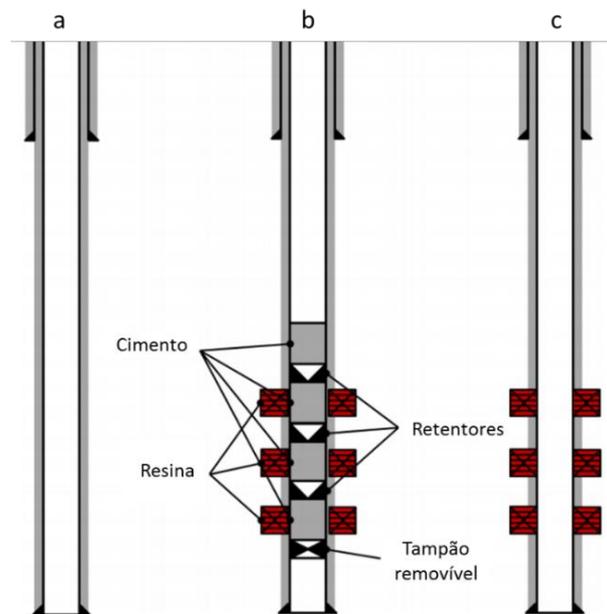


Figura 3.16. Aplicação de resina em um poço de *Utica shale*. Adaptado de Jones *et al.* (2013).

Segundo Jones *et al.* (2013), a aplicação de resinas em poços para remediação do aumento de pressão no anular de cimento se mostrou efetivo, eliminando totalmente a pressão e o fluxo de gases pelos anulares. Após a operação realizada no poço de *Utica shale*, o mesmo protocolo foi aplicado pelo operador em outras localidades, como no poço de *Marcellus shale*.

Segundo Pardeshi *et al.* (2016), na bacia *offshore* de Taranaki localizado na Nova Zelândia, foi utilizada uma resina para isolar verticalmente uma perfuração exploratória de fluidos presente na formação geológica. A perfuração foi realizada para a obtenção de dados sobre o campo. Após a coleta de dados, foi necessário realizar o abandono, bloqueando o fluxo de fluidos entre a perfuração e a produção horizontal do poço. Convencionalmente, o abandono ocorreria com cimento, sendo necessária a troca do equipamento de perfuração. Isso acarretaria diversas operações adicionais, com maior risco de vazamentos pela ocorrência do fenômeno de *particle bridging*. A operação com resina se tornou vantajosa em questão de tempo, pois não foi necessário a troca do equipamento de perfuração, considerando que há um menor risco de contaminação e entupimento do equipamento quando comparado com o cimento. Outro aspecto que foi ressaltado pelos autores é que esta técnica garantiu uma boa vedação devido a não ocorrência do *particle bridging*. Esta técnica começou

a ser utilizada como padrão para outros poços a partir desta experiência (Pardeshi *et al.*, 2016).

A operação de tamponamento do poço exploratório de Taranaki, ilustrada na Figura 3.17, consistiu na utilização de dois tampões de resina com densidade de 1114 kg/m^3 , separados por uma série de *pills* de alta viscosidade. Segundo Schlumberger (2020b), *pill* é uma quantidade relativamente pequena de um fluido que é colocado ou circulado em um poço. O primeiro *pill* possui o objetivo de servir como base para o primeiro tampão de resina. Os outros *pills*, com menor densidade, foram combinados para minimizar a movimentação de fluidos (Pardeshi *et al.*, 2016)

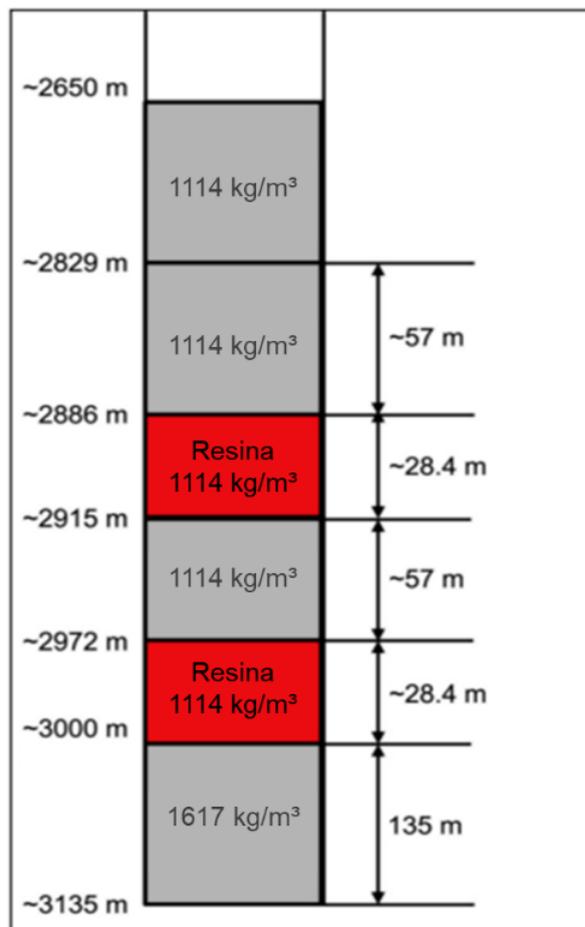


Figura 3.17. Aplicação de resina para tamponamento de um poço exploratório, localizado na bacia de Taranaki, Nova Zelândia. Adaptado de Pardeshi *et al.* (2016).

Beharie *et al.* (2015) relataram dois estudos de caso. O primeiro é sobre um poço onde foram realizadas diversas tentativas, durante 3 anos, para o seu tamponamento e abandono, mas que não foram bem-sucedidas. Dentre as tentativas,

foi inserido um tampão que curou prematuramente na tubulação, bloqueando a passagem de ferramentas para dentro do poço. Além disso, outros materiais e *pills* de CaCO_3 foram bombeados para dentro do poço em diversas tentativas de abandono, restringindo o fluxo por um mandril, conforme demonstrado na Figura 3.18a. A solução encontrada foi a utilização de resina, que poderia ser aplicada através das restrições do mandril sem que ocorresse o *particle bridging*. A resina foi formulada com a mesma densidade da água do mar e com tempo de cura de 30 minutos na temperatura do reservatório. Após a injeção da resina no reservatório, conforme a Figura 3.18b, foi verificada que a operação havia sido bem-sucedida, selando o reservatório.

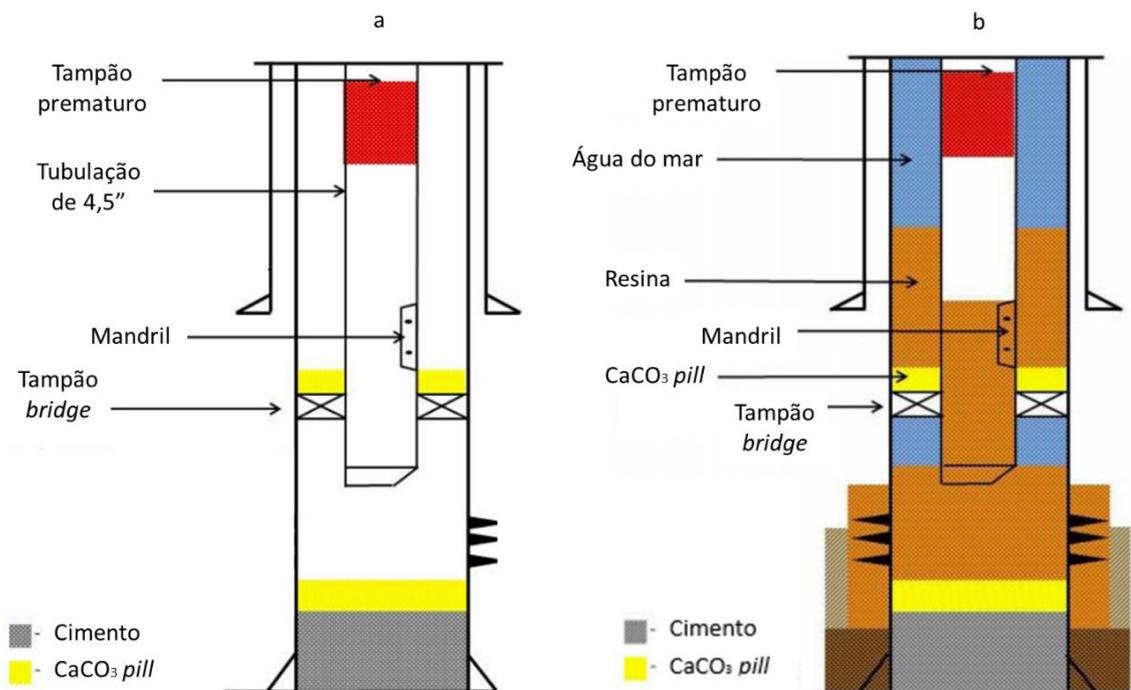


Figura 3.18. Aplicação de resina em um poço de petróleo como técnica alternativa, após diversas tentativas de abandono tradicionais sem êxito. Adaptado de Beharie *et al.* (2015).

O segundo estudo de caso relatado por Beharie *et al.* (2015) consiste em um poço onde a tubulação havia sido danificada, portanto, não era possível a passagem de equipamentos para dentro do poço, conforme mostrado na Figura 3.19a. O objetivo do operador era tampar temporariamente o poço, cumprindo com as regulações e isolando a comunicação criada devido a tubulação danificada. A solução foi bombear resina para dentro da tubulação e permitir que a sua descida por efeito da gravidade até o local proposto, conforme ilustrado na Figura 3.19b. Também foi necessária a colocação de tampões de resina no anular do poço e acima da área danificada para

garantir o isolamento. Ao final, a operação também foi bem-sucedida, permitindo o isolamento temporário do poço.

Beharie *et al.* (2015) concluíram que a resina se mostrou efetiva como material de tamponamento para P&A. Este material mantém sua integridade quando aplicado em poços e a facilidade de modificar o tempo de cura, a simplicidade de operação e as resistências química e mecânica garantem economia e uma operação segura.

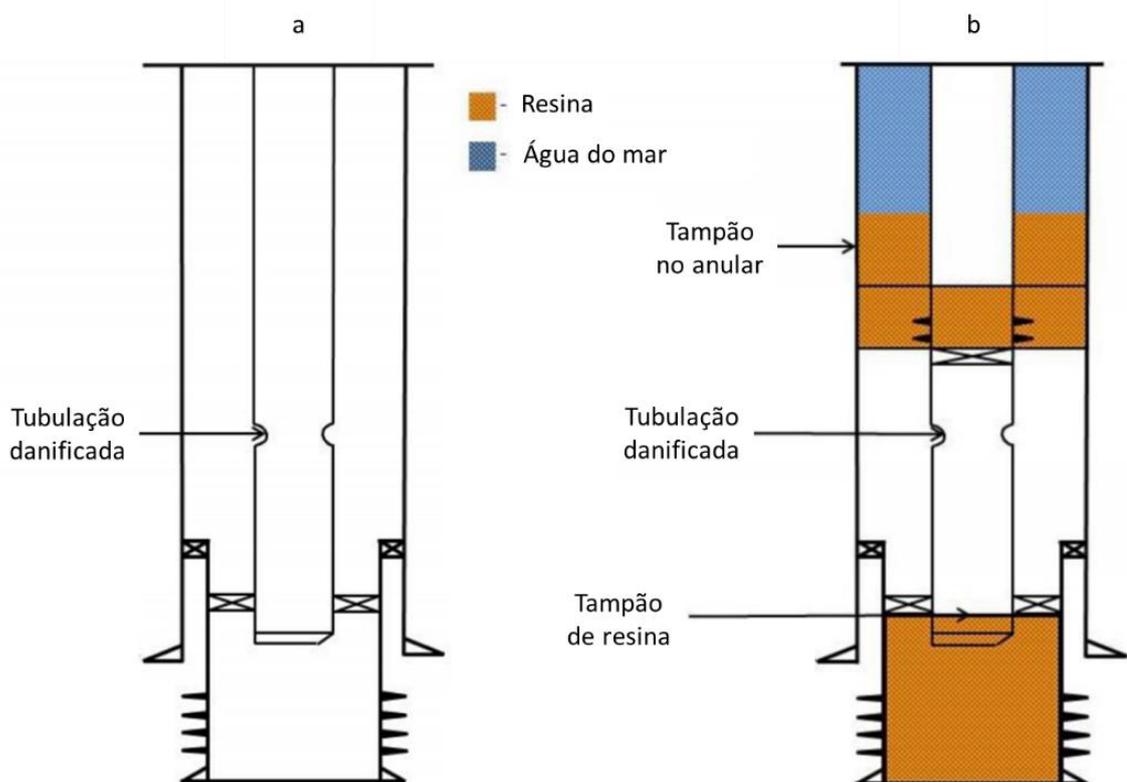


Figura 3.19. Aplicação de resina em um poço de petróleo para bloquear temporariamente a estrutura com a tubulação danificada. Adaptado de Beharie *et al.* (2015).

Vicente Perez *et al.* (2017) relataram um estudo de caso de um poço *offshore* localizado no Brasil que começou a apresentar problemas de integridade durante a sua construção. O operador responsável pelo poço tinha como objetivo finalizar a perfuração, maximizar a produção, diminuir ao máximo custos e evitar tempo não produtivo. Porém, o poço começou a apresentar aumento de pressão na superfície e

um pequeno fluxo de vazamento, gerado a partir de um canal que poderia comprometer a integridade do poço, conforme demonstrado na Figura 3.20.

Para a operação de remediação, foi realizado inicialmente o *squeeze* com cimento convencional, porém a solução não foi efetiva. O material utilizado para uma operação eficaz precisava conter uma densidade maior que o fluido presente no reservatório, um tempo de cura adequado para aplicação no local correto, resistência mecânica, compatibilidade com os fluidos existentes no reservatório e alto poder de penetração no microanular ou rachaduras para reparar o vazamento. Portanto, após testes laboratoriais, foi selecionada uma blenda de resina epóxi que cumpria com todos os requisitos necessários à operação.

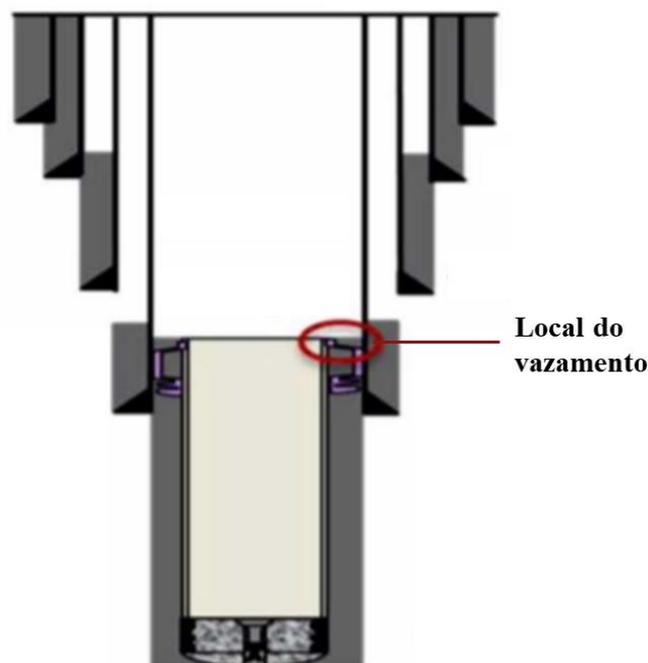


Figura 3.20. Local de vazamento de um poço de petróleo localizado no Brasil, onde foi utilizada resina epóxi para o reparo. Adaptado de Vicente Perez *et al.* (2017).

Aproximadamente 2400 litros de resina foram bombeados para dentro do poço, e após o término do processo de remediação, foi verificado que a operação havia sido efetiva. Dessa forma, a integridade do poço foi restaurada 21 dias após a operação de cimentação. Vicente Perez *et al.* (2017) concluíram que a utilização da resina foi uma ferramenta importante para a remediação do vazamento, devido as suas

características de penetração em espaços pequenos, alta resistência à compressão e poucos efeitos de contaminação em sistemas aquosos.

A partir das discussões e estudos de caso apresentados neste capítulo, pode-se verificar que as resinas epóxi têm sido utilizadas como um material alternativo e eficiente para realizar operações de reparo de poços ativos e eventualmente operações de abandono, indicando um importante potencial de aplicação de resinas para a indústria de óleo e gás. Ainda, os estudos apresentados focam apenas na determinação de propriedades físicas como resistência mecânica e fluidez. Dessa forma, para um melhor entendimento do comportamento deste material polimérico em condições representativas de poço de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂, o presente trabalho discute o efeito da exposição ao CO₂ nas propriedades de resistência química e mecânica de blindagens de resinas epóxi comerciais para aplicação em operações de reparo e abandono de poços.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados para a realização deste trabalho, bem como as técnicas empregadas para a caracterização das blendas de resinas epóxi antes e após os ensaios de degradação por CO₂ em condições representativas de poços de petróleo ou de armazenamento geológico de CO₂. Este trabalho foi realizado no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais – IPR/PUCRS como parte do projeto de pesquisa “Caracterização de componentes híbridos poliméricos, resinas e cargas minerais para prevenção, remediação e abandono de poços petrolíferos” financiado pela PETROBRAS (Convênio PUCRS/Petrobras nº 2017/00742-8 e nº 2018/00235-1).

4.1. Materiais

A blenda utilizada para a realização deste trabalho consiste em duas resinas epóxi e um agente de cura base água comerciais, fornecidos pelo fabricante *Huntsman Corporation*. As resinas epóxi são identificadas como Araldite GY 260 e Araldite EPN 1179 e o agente de cura como Aradur 340. A Tabela 4.1 apresenta as principais propriedades das resinas utilizadas (Huntsman, 2011).

Tabela 4.1. Propriedades das resinas e agente de cura comerciais.

Produto	Viscosidade à 23 °C (cP)	Equivalente epóxi (EEW, g/eq)	Equivalente H ⁺ ativo (g/eq)	Peso específico a 25 °C (g/cm ³)	Cor (Gardner)
Araldite GY 260	11.000 – 16.000	182 - 196	-	1,17	< 3
Araldite EPN 1179	1.100 – 1.700* *à 52 °C	172 - 179	-	1,20	< 3
Aradur 340	18.000 – 23.000	-	210	1,04	< 12

A Araldite GY 260 é uma resina líquida, não modificada, formulada à base de Bisfenol-A. Segundo o fornecedor (Huntsman, 2011), este material possui viscosidade média e é indicado para sistemas de cura à temperatura ambiente ou ao calor. A resina Araldite EPN 1179 é multifuncional, formulada à base de Fenol Novolac. Sua utilização é indicada para revestimentos e tintas com alta resistência química e boas propriedades térmicas. O agente de cura Aradur 340 é um aduto de poliamidoamina em água. Este produto possui ótima flexibilidade e é indicado para formulação de rejuntas, *primer* e acabamento para concreto e metal.

4.2. Planejamento experimental

O planejamento experimental foi realizado no programa computacional *Minitab* 18, fazendo uso da metodologia de superfície de resposta (RSM) do tipo central composto (CCD), para otimizar o processo de preparação e desenvolvimento experimental, minimizando o número de experimentos e obtendo a maior quantidade de dados possíveis, prevendo as propriedades de medidas ainda não testadas. O planejamento experimental para este trabalho é apresentado na Tabela 4.2, na qual foram planejados e realizados 13 ensaios que consideram variações nas proporções das resinas epóxi para a composição de diferentes blendas. Os ensaios 5 a 8 são os pontos extremos da superfície de resposta e os ensaios 9 a 13 são réplicas do ponto central para obtenção de um desvio padrão médio dos ensaios (incerteza do modelo). A partir destes ensaios é possível construir uma superfície de resposta para definir o ponto ótimo, dentro do domínio de apresentação. Além destas blendas, foram realizados testes com as resinas epóxi puras, Araldite GY 260 (GY 100%) e Araldite EPN 1179 (EPN 100%), curadas com a proporção de agente de cura (Aradur 340) indicada pelo fornecedor.

Tabela 4.2. Planejamento experimental.

Amostra	Araldite GY 260 (%)	Araldite EPN 1179 (%)	Aradur 340 (%)
GY 100% ¹	100,00	0	113,00
EPN 100% ¹	0	100,00	122,00
1	25,00	75,00	113,00
2	75,00	25,00	113,00
3	25,00	75,00	122,00
4	75,00	25,00	122,00
5	14,64	85,36	117,50
6	85,35	14,64	117,50
7	50,00	50,00	111,10
8	50,00	50,00	123,90
9	50,00	50,00	117,50
10	50,00	50,00	117,50
11	50,00	50,00	117,50
12	50,00	50,00	117,50
13	50,00	50,00	117,50

¹ Proporções de agente de cura (Aradur 340) indicadas pelo fornecedor.

4.3. Preparo de corpos de prova para ensaios de degradação por CO₂

O preparo de corpos de prova para os ensaios de degradação por CO₂ foi realizado nos laboratórios do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) – PUCRS. Para o preparo das blendas, as quantidades de cada resina epóxi (Araldite GY 260, Araldite EPN 1179) e do agente de cura (Aradur 340), previamente definidas no planejamento experimental, foram pesadas em uma balança semi-analítica modelo BG 8000. Em seguida, os produtos foram misturados com auxílio de um agitador mecânico em uma rotação de 300 rpm, durante o tempo de 3 minutos.

A mistura foi transferida para 16 moldes descartáveis, projetados com base nas especificações para moldes de concreto da *American Society for Testing and Materials* (ASTM International, 2015a) ou seja, tendo altura interna nominal igual ao dobro do diâmetro interno (22 mm) e composto por materiais não absorventes e que não permitam vazamento ou entrada de água, conforme ilustrado na Figura 4.1.

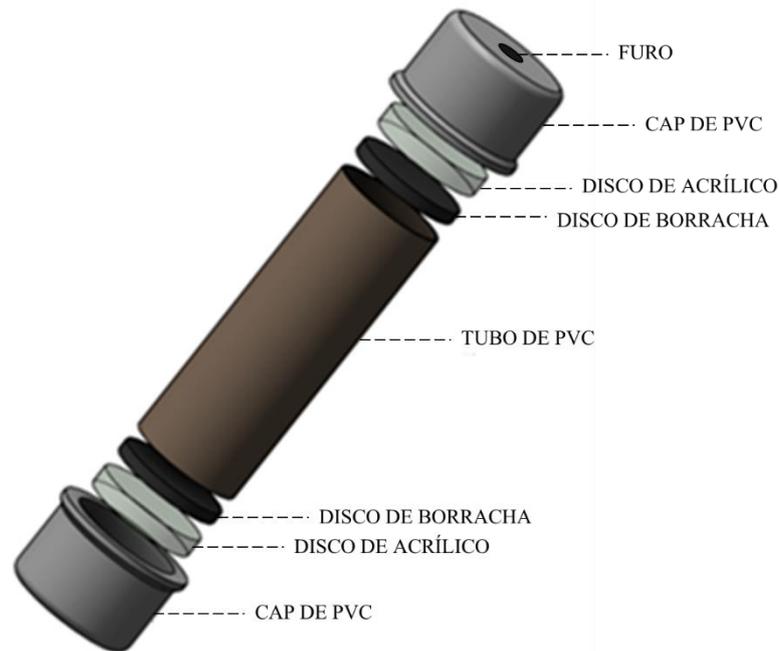


Figura 4.1. Representação esquemática das peças utilizadas para a montagem do molde utilizado para o preparo de corpos de prova.

Após o preenchimento dos moldes, aguardou-se aproximadamente 15 minutos para que as bolhas de ar que permaneceram dentro do molde pudessem subir para a superfície da resina. Os moldes foram fechados com a colocação de um disco de borracha para evitar vazamentos, seguido de um disco de acrílico para que as extremidades do corpo de prova permaneçam retas e, por fim, um cap de PVC com um furo para o fechamento do molde sem o aprisionamento de ar. Com o molde fechado, o furo do cap superior foi coberto com silicone para que não ocorra a entrada de água durante a cura da blenda em banho termostático.

A cura da blenda foi realizada durante 14 dias em banho termostático em temperatura de 65 °C, estando de acordo com o limite de temperatura recomendado para cura de corpos de prova de cimento com aplicação em poços de petróleo, conforme o *American Petroleum Institute* (API, 2013).

Após a etapa de cura, os corpos de prova foram desmoldados com auxílio de estilete e serra manual. As extremidades das amostras, que estavam em contato com a borracha do molde, foram cortadas em uma cortadora metalográfica, localizada no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Escola Politécnica da PUCRS, para que a altura do corpo de prova seja ajustada ao dobro do seu diâmetro, conforme a norma ASTM

D695-15 - *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* (ASTM International, 2015b) que especifica características de corpos de prova, métodos e ensaios para a determinação de propriedades mecânicas de polímeros rígidos.

4.4. Ensaio de degradação por CO₂ em condições supercríticas

O ensaio de degradação por CO₂ foi realizado em reatores compostos por um vaso de pressão e sistema de aquecimento controlado (Figura 4.2.), nos quais é possível simular as condições de pressão, temperatura e meio reacional de um poço. Os vasos de pressão possuem volume de 1000 mL, tampa com sistema de vedação feito por *o-rings*, abertura mecânica automática para alívio de pressão superior a 25 MPa e são constituídos por aço inoxidável AISI 316L ou titânio de grau 2.



Figura 4.2. Reator utilizado para o ensaio de degradação por CO₂ em condições supercríticas.

Conforme estipulado no projeto de pesquisa ao qual este trabalho está vinculado, os ensaios foram realizados a pressão de 150 bar, com uma possível queda de pressão de até 10 bar, e temperatura de 65 °C durante 7 dias, sem reinjeção de gases ou renovação de fluido. Oito corpos de prova foram alocados no interior do reator submersos em água saturada (350 mL) com CO₂ (Figura 4.3.). Após o fechamento, o reator foi aquecido até a temperatura desejada e foi injetado CO₂ gasoso de 99,99% de pureza, fornecido e certificado pela empresa *Air Products*, até que atinja a pressão de trabalho desejada.



Figura 4.3. Corpos de prova submersos em água distribuídos no interior do reator.

Após decorridos 7 dias de exposição das amostras em solução aquosa saturada com CO_2 , foram realizadas as etapas de caracterização para obtenção das propriedades mecânicas e químicas das amostras. Os corpos de prova expostos ao ensaio de degradação foram comparadas com os corpos de prova mantidos a temperatura e pressão ambiente (amostras controles) do mesmo lote de fabricação e com o mesmo tempo de preparo.

4.5. Caracterização dos corpos de prova antes e após os ensaios de degradação por CO_2

As amostras foram caracterizadas com o intuito de (i) analisar o nível de degradação das blindas de resinas epóxi quando submetidas as condições encontradas em poços com formações geológicas ricas em CO_2 e (ii) identificar a blanda que possui as melhores propriedades mecânicas e químicas para aplicação desejada. As técnicas de caracterização englobam teste de inchamento (*swelling test*) e microtomografia digital computadorizada de raios-X (Micro-CT) das mesmas amostras antes e após os experimentos de degradação. Além disso, englobam ensaio de compressão, caracterização microestrutural pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e de força atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os corpos de prova submetidos aos ensaios de degradação e para os corpos de prova controle,

mantidos a temperatura ambiente e pressão atmosférica pelo mesmo período de tempo.

4.5.1. Teste de inchamento (*Swelling*)

O teste de inchamento, também conhecido como *swelling*, foi realizado em 5 amostras de cada blenda, antes e após o ensaio de degradação, com base na norma ASTM D570-98 - *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics* (ASTM International, 2018), para identificar se as amostras absorvem água e se ocorre alguma expansão ou retração do material. Os corpos de prova tiveram sua altura e diâmetro medidos com o uso de um paquímetro analógico e foram pesados em uma balança analítica marca Marte, modelo AY220, antes da sua colocação no reator para o ensaio de degradação. Após o ensaio de degradação, imediatamente após serem retirados do reator e secos com papel toalha, os corpos de prova foram novamente medidos e pesados para avaliar a variação de massa, altura e diâmetro.

4.5.2. Microtomografia digital computadorizada de raios-x (Micro-CT)

A técnica de Micro-CT permite a visualização tridimensional e em alta resolução (até 6 μm) de materiais, permitindo escanear uma amostra do topo à base para observar a sua estrutura interna e analisar se há a presença de bolhas, poros ou fissuras. Ao analisar as imagens geradas é possível identificar se há uma grande quantidade de poros e o seu volume total, sendo assim possível estimar a sua porosidade.

O escaneamento foi realizado no equipamento da marca Bruker, modelo SkyScan 1173, disponível no laboratório do IPR/PUCRS, em uma amostra de cada blenda antes do ensaio de degradação e escaneada novamente após 7 dias, ao ser retirada do reator, para que seja possível avaliar se houve mudanças perceptíveis na sua estrutura interna. A reconstrução das imagens geradas pelo equipamento e o cálculo de volume de poros foi realizado com o uso dos *softwares* de processamento de imagem *NRecon Reconstruction Software* e *CTAn*.

4.5.3. Ensaio de compressão

Ao realizar o ensaio de compressão, é possível determinar a resistência à compressão, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade do material. O ensaio foi conduzido no equipamento da marca Shimadzu, modelo AG-IC 300KN (Figura 4.4.), localizado no LAMAT/PUCRS, seguindo a norma ASTM D695-15 - *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* (ASTM International, 2015b). Para tanto, o ensaio foi conduzido com uma velocidade de deslocamento de 1,3 mm/min.



Figura 4.4. Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu, modelo AG-IC 300KN.

O ensaio foi realizado em 5 amostras de cada blenda submetidas aos ensaios de degradação e outras 5 amostras que foram mantidas a temperatura ambiente e pressão atmosférica durante o mesmo período, ou seja, com a mesma idade (amostras controle). Os valores finais de resistência à compressão, tensão de escoamento e o módulo de elasticidade de cada blenda foram obtidos por meio da média aritmética dos valores encontrados para cada réplica. A partir dos resultados

de ensaio de compressão foi possível identificar a blenda que possui maior resistência e a blenda que possui menor alteração de propriedades mecânicas após exposição as condições encontradas em poços de petróleo em ambientes ricos em CO₂.

4.5.4. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural teve como principal objetivo avaliar se ocorreram mudanças microestruturais nas amostras após o ensaio de degradação, além de identificar se houve interação com CO₂, verificar se as blendas estão bem homogeneizadas e completamente curadas, ou seja, se não restaram grupos reativos.

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

4.5.4.1. *Microscopia de varredura eletrônica de alta resolução (MEV-FEG)*

A análise de microscopia de varredura eletrônica de alta resolução foi realizada com o equipamento de marca FEI modelo Inspect S50. Para a realização desta análise, o corpo de prova submetido ao ensaio de degradação e o corpo de prova controle foram previamente preparados para a observação de suas microestruturas. O preparo da amostra consiste em fraturar criogenicamente, com nitrogênio líquido, uma pequena porção de um corpo de prova, garantido assim que a fratura não altere a morfologia da superfície a ser analisada. Um pedaço da amostra de aproximadamente 5 mm foi colocado em um *stub* com a face a ser analisada voltada para cima e a outra face aderida a uma fita de carbono. Para que a amostra se torne condutora, foi realizada a metalização da amostra utilizando o método *sputtering*, o qual consiste na impregnação da superfície da amostra com uma fina camada de ouro evaporado em vácuo. A análise foi realizada em uma câmara de amostra do MEV-FEG, em um ambiente sob vácuo.

Após a obtenção das imagens de MEV, o diâmetro de poros foi medido com auxílio do *software* ImageJ. A determinação do diâmetro de poros médio foi obtido pela média aritmética do diâmetro de 30 poros.

4.5.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)

A análise de microscopia de força atômica foi realizada utilizando o equipamento da marca Bruker, modelo *Dimension Icon*, em uma amostra de cada blenda após o ensaio de degradação por CO₂ e na amostra controle. As regiões observadas nas amostras compreenderam o centro e a periferia de uma seção transversal do corpo de prova, conforme demonstrado na Figura 4.5.

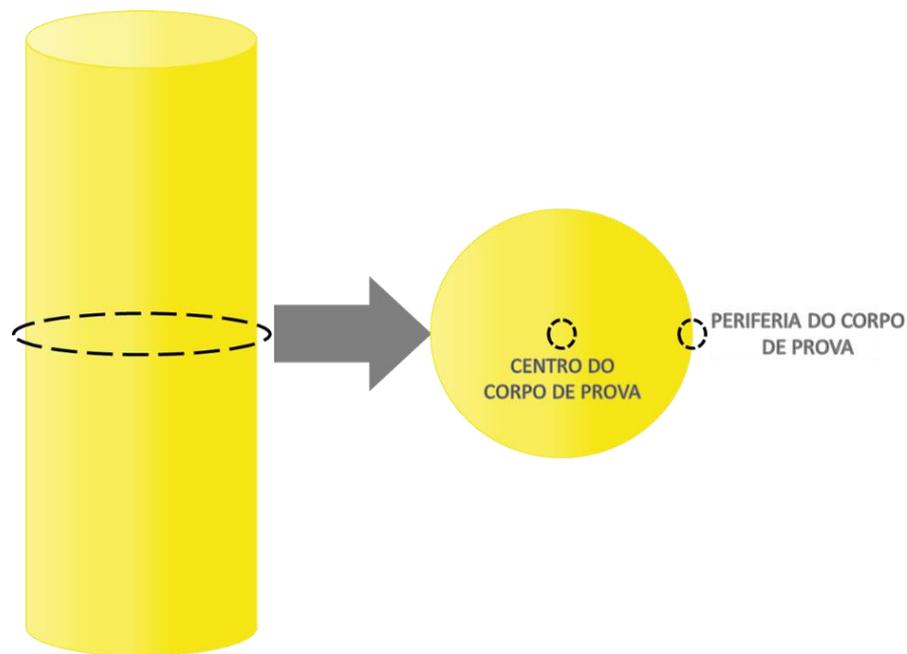


Figura 4.5. Procedimento de corte para obtenção de amostras de regiões do centro e da periferia do corpo de prova para análise por AFM.

O preparo da amostra para análise de AFM consistiu em cortar um disco de aproximadamente 5 mm de espessura do centro da amostra e após cortar um pedaço de aproximadamente 2 mm da lateral deste disco (periferia do corpo de prova) e outro pedaço do centro deste disco (centro do corpo de prova). Estes pedaços foram novamente cortados com auxílio de uma lâmina para que a sua ponta superior adquirisse um formato trapezoidal, necessário para a análise. Após cortados, foi realizado um polimento inicial no ultra micrótomo com uma navalha de vidro, realizando cortes de até 200 nm. O segundo polimento no ultra micrótomo foi realizado com uma navalha de diamante, realizando cortes de até 100 nm. Os cortes foram realizados em temperatura ambiente.

A partir da análise de AFM obtêm-se imagens em 3D, onde é possível observar a rugosidade do material. Ao analisar as imagens geradas, é possível observar se o material possui uma superfície homogênea, verificar se houve mudanças morfológicas na região da superfície de cada blenda após os ensaios de degradação por CO₂ e comparar se o centro e a periferia do corpo de prova sofreram algum tipo de degradação pelo meio reacional e o qual é o nível desta degradação.

4.5.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise de infravermelho (FTIR) é possível determinar as características estruturais e de composição do polímero, como grupos funcionais e ligações químicas, bem como realizar uma análise semiquantitativa dos componentes químicos da amostra. Dessa forma, é possível determinar se as resinas epóxi foram bem homogeneizadas, completamente curadas e se houve interação entre as blendas e o CO₂ presente nos experimentos de degradação.

A análise foi realizada em uma amostra de cada resina epóxi pura (GY 100% e EPN 100%) após o ensaio de degradação por CO₂ e na amostra controle, com um espectrofotômetro *Spectrum One* da Perkin-Elmer, disponível no IPR/PUCRS. O preparo da amostra consistiu em cortar pequenos pedaços do corpo de prova com auxílio de um estilete para posterior análise.

4.5.6. Análises térmicas

A caracterização térmica tem como principal objetivo avaliar a estabilidade térmica das blendas expostas a elevadas temperaturas, bem como verificar se as amostras foram completamente curadas a partir do comportamento da resina diante do aumento de temperatura. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Escola Politécnica da PUCRS.

4.5.6.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada em uma amostra de cada blenda após o ensaio de degradação por CO₂ e na amostra controle, no equipamento SDT Q-600 da TA

Instrument, conforme a norma ASTM E2550–17 - *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry* (ASTM International, 2017).

O preparo da amostra consistiu em cortar pequenos pedaços do corpo de prova (aproximadamente 7 mg) com auxílio de um estilete. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 700 °C, em uma atmosfera com fluxo de 100 mL/min de nitrogênio (N₂).

4.5.6.2. *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

A análise de DSC foi realizada em uma amostra de cada resina epóxi pura (GY 100% e EPN 100%) após o ensaio de degradação por CO₂ e na amostra controle, no equipamento DSC Q-20 da TA Instrument, conforme a norma ASTM D7426–08 - *Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining T_g of a Polymer or an Elastomeric Compound* (ASTM International, 2013).

O preparo da amostra consistiu em cortar pequenos pedaços do corpo de prova (aproximadamente 10 mg) com auxílio de um estilete. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperatura de -90 °C a 250 °C, em uma atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min.

4.6. **Análise de dados**

A análise dos resultados das caracterizações das blendas de resina epóxi foi dividida em duas etapas: (a) avaliação específica, em que os dados de cada uma das caracterizações realizadas das duas resinas epóxi puras (amostras GY 100% e EPN 100%, conforme Tabela 4.2.), assim como das 9 blendas com diferentes proporções das resinas epóxi/agente de cura (amostras 1–9, conforme Tabela 4.2.), foram discutidas isoladamente e (b) análise combinada de dados, utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) e os métodos de análise multivariada: (i) análise de correlação (CA), (ii) análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) e (iii) análise de componentes principais (PCA).

4.6.1. Metodologia de superfície de resposta (RSM)

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de modelagem matemática e estatística que visa otimizar uma resposta de interesse, quando é influenciada por diversas variáveis simultaneamente (Montgomery, 2013). Este método foi aplicado para otimizar a proporção da blenda Araldite GY 260/Araldite EPN 1179/Aradur 340 em relação a resistência à compressão, módulo de elasticidade e variação de massa. Estas variáveis foram escolhidas pois apresentaram elevada significância e confiabilidade pelo modelo gerado pela análise de variância (ANOVA). A variação de altura e diâmetro obtidos a partir do teste de inchamento (*swelling*) não foram utilizados nas análises de dados por apresentarem baixa significância pela ANOVA. A partir deste método, foi possível analisar (i) os efeitos principais de cada variável em relação as resinas epóxi e ao agente de cura, (ii) a superfície de resposta de cada variável em relação as resinas epóxi e ao agente de cura, (iii) o coeficiente de determinação (R^2) e os resíduos dos resultados obtidos em relação ao modelo gerado, (iv) a análise de variância (ANOVA) dos parâmetros de cada variável analisada e (v) o diagnóstico de observações atípicas dos resultados obtidos.

4.6.2. Análise de correlação (CA)

A análise de correlação é um método que indica a intensidade da relação entre duas variáveis com base no coeficiente de correlação (R^2) identificado por " r ". A partir da matriz gerada por esta análise, é possível identificar as variáveis que possuem uma (i) alta correlação, quando apresentam o módulo de " r " maior que 0,7, (ii) média correlação, quando apresentam o módulo de " r " entre 0,5 e 0,7 e (iii) baixa correlação, quando apresentam o módulo de " r " menor que 0,5. Os valores do coeficiente de correlação podem ser positivos (+) ou negativos (-), com o valor máximo de 1,0, indicando se a correlação entre as duas variáveis é diretamente proporcional ou inversamente proporcional, respectivamente (Kumar *et al.*, 2006). A partir desta análise foi possível verificar a correlação entre cada par das 14 variáveis obtidas nos ensaios de caracterização, assim como com as resinas epóxi Araldite GY 260, Araldite EPN 1179 e o agente de cura Aradur 340.

4.6.3. Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)

A análise de agrupamentos hierárquicos é uma técnica que classifica os componentes da análise, organizando-os conforme as suas semelhanças. A partir desta análise é gerado um dendrograma onde é possível visualizar a distância relativa entre os grupos gerados, representando a similaridade entre o conjunto de dados (Kumar *et al.*, 2014). Com este resultado é possível identificar quais blendas possuem maior similaridade, identificando, entre as blendas (amostras 1 a 9), as que possuem os melhores desempenhos para a aplicação em poços com ambientes ricos em CO₂.

4.6.4. Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais visa maximizar a variância explicada de uma combinação linear de variáveis e projetar em um espaço dimensional menor, conjuntos grandes de dados multivariados. A partir desta análise são gerados dois gráficos principais, em que: (i) o gráfico de contagem (*scores*), formado a partir dos componentes principais, é utilizado para identificar a disposição relativa do conjunto de dados e (ii) o gráfico de carregamentos (*loadings*), que indicam a influência de cada variável para a configuração do gráfico de contagem. O primeiro componente principal é a combinação linear com a máxima variância, enquanto o segundo componente principal é a combinação linear com variância máxima em uma direção ortogonal ao primeiro componente principal (Rencher, 2002). A partir desta análise, é possível identificar as relações de cada blenda (1 a 9) com as variáveis obtidas nos ensaios de caracterização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades mecânicas, químicas e microestruturas das: (i) resinas epóxi Araldite GY 260 e EPN 1179, preparadas de forma isolada, com as proporções de agente de cura (Aradur 340) recomendadas pelo fabricante e (ii) diferentes formulações de blendas das mesmas resinas, sendo as proporções estabelecidas pela técnica de design de experimentos conforme Tabela 4.2. Por fim, a partir da análise de dados, são apresentadas as correlações entre as propriedades investigadas das blendas de resina epóxi e são selecionadas as melhores proporções para aplicação dos materiais em operações de reparo e abandono de poços de petróleo e de armazenamento de CO₂.

5.1. Resinas epóxi puras

Inicialmente, as resinas epóxi puras foram avaliadas isoladamente, ou seja, cada resina foi preparada com a sua respectiva proporção de agente de cura indicada pelo fornecedor. Neste trabalho, entende-se como resina epóxi pura a mistura preparada nas seguintes proporções de resina:agente de cura: (i) GY 100% preparada com razão de 1:1,13 de Araldite GY 260:Aradur 340 e (ii) EPN 100% preparada com razão de 1:1,22 EPN 1179:Aradur 340. A caracterização das resinas epóxi puras tem como objetivo identificar as características base de cada uma, a fim de, posteriormente, identificar quais as propriedades que são conferidas por cada material às diferentes formulações de blendas. Portanto, as resinas epóxi puras expostas e não expostas ao ensaio de degradação por CO₂ foram avaliadas e suas propriedades: (i) mecânicas, analisadas através do ensaio de compressão, (ii) químicas, avaliadas com uso das técnicas de caracterização por TGA, DSC e FTIR e (iii) microestruturais, analisadas pelas técnicas de MEV, AFM e Micro-CT.

5.1.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das resinas epóxi puras foram investigadas para avaliar o seu desempenho frente aos esforços mecânicos encontrados em poços de petróleo e de armazenamento de CO₂. Com base nas recomendações da norma ASTM D695-15 - *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* (ASTM International, 2015b), foi possível obter os resultados de tensão máxima (CS) suportada pelos corpos de prova até a sua fratura, bem como o seu módulo de elasticidade (E). Os resultados dos ensaios de compressão são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 4.1. Resultados do ensaio de compressão das resinas epóxi GY 100% e EPN 100%.

Resinas epóxi	Inicial		Após exposição ao CO ₂	
	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
GY 100%	42 ± 3	865 ± 48	23 ± 1	448 ± 36
EPN 100%	37 ± 4	792 ± 93	25 ± 7	324 ± 83

Média estimada para a quintuplicata (n=5). Corpos de prova com mesma idade.

A partir da Tabela 5.1, pode-se observar que ambas as resinas epóxi iniciais (amostras controle) possuem valores iniciais de tensão máxima (GY 100% = 42 MPa e EPN 100% = 37 MPa) e de módulo de elasticidade (GY 100% = 865 MPa e EPN 100% = 792 MPa) similares, sendo a resina GY 100% a que apresenta a maior resistência à tensão e o maior módulo de elasticidade antes do ensaio de degradação por CO₂. As resinas GY 100% e EPN 100% possuem valores de resistência à compressão próximos ao do cimento Portland classe G, que possui resistência mecânica de aproximadamente 43 MPa para amostras com a mesma idade da resina (Schütz *et al.*, 2017). Após o ensaio de degradação por CO₂, é possível observar uma redução de 45% na tensão máxima suportada pela resina GY 100% (42 MPa para 23 MPa) e de 32% para a resina EPN 100% (37 MPa para 25 MPa). Apesar da diminuição na resistência à compressão, ambas as resinas epóxi ainda apresentam valores aceitáveis de resistência para a aplicação em poços. Para o módulo de elasticidade, é possível observar uma redução de 48% para a GY 100% (865 MPa para 448 MPa) e de 59% para a EPN 100% (792 MPa para 324 MPa), reduzindo a rigidez dos materiais. Estes resultados indicam que ambos os materiais poliméricos podem estar

sendo afetados pela temperatura, pressão e/ou contato com altas concentrações de CO₂, meio esse representativo das condições operacionais de poços de petróleo e de armazenamento de CO₂.

A partir do ensaio de compressão das resinas epóxi puras, também é possível analisar o comportamento mecânico dos materiais quando sujeitos à compressão. Na Figura 5.1. são apresentadas as curvas de tensão versus deformação para ambas as resinas (GY 100% e EPN 100%) iniciais (amostras controle) e após o ensaio de degradação por CO₂.

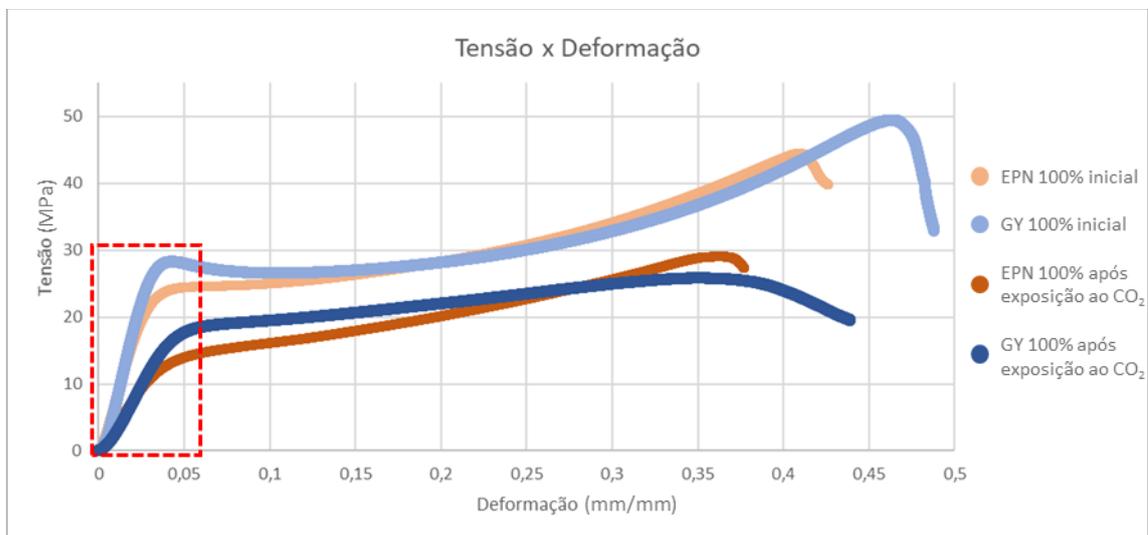


Figura 1.1. Gráfico tensão x deformação das resinas epóxi GY 100% e EPN 100%.

A partir da Figura 5.1, é possível observar que ambas as resinas epóxi apresentam um comportamento inicial muito semelhante entre si, porém com notável diferença quando se compara as amostras iniciais (amostras controle) com as amostras expostas ao CO₂. Como observado na área em destaque da Figura 5.1, a menor inclinação inicial nas curvas das amostras expostas ao CO₂ indica um menor módulo de elasticidade, ou seja, são menos rígidas que as amostras controle, o que corrobora com os valores de módulo de elasticidade apresentados na Tabela 5.1.

A partir destes resultados, nota-se que as propriedades mecânicas de ambas as resinas epóxi puras são modificadas após os ensaios de degradação por CO₂, indicando alterações químicas e/ou microestruturais induzidas pela exposição dos materiais a temperaturas e pressões mais elevadas, bem como as altas

concentrações de CO₂ supercrítico. Diante disto, as propriedades químicas e microestruturais são analisadas a seguir.

5.1.2. Propriedades químicas

As propriedades químicas das resinas epóxi puras foram avaliadas para identificar se ocorrem alterações químicas nos materiais por ação do meio degradante com CO₂. Para isto, foram realizadas análises de DSC para verificação do comportamento térmico das resinas expostas e não expostas ao ensaio de degradação por CO₂. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 5.2.

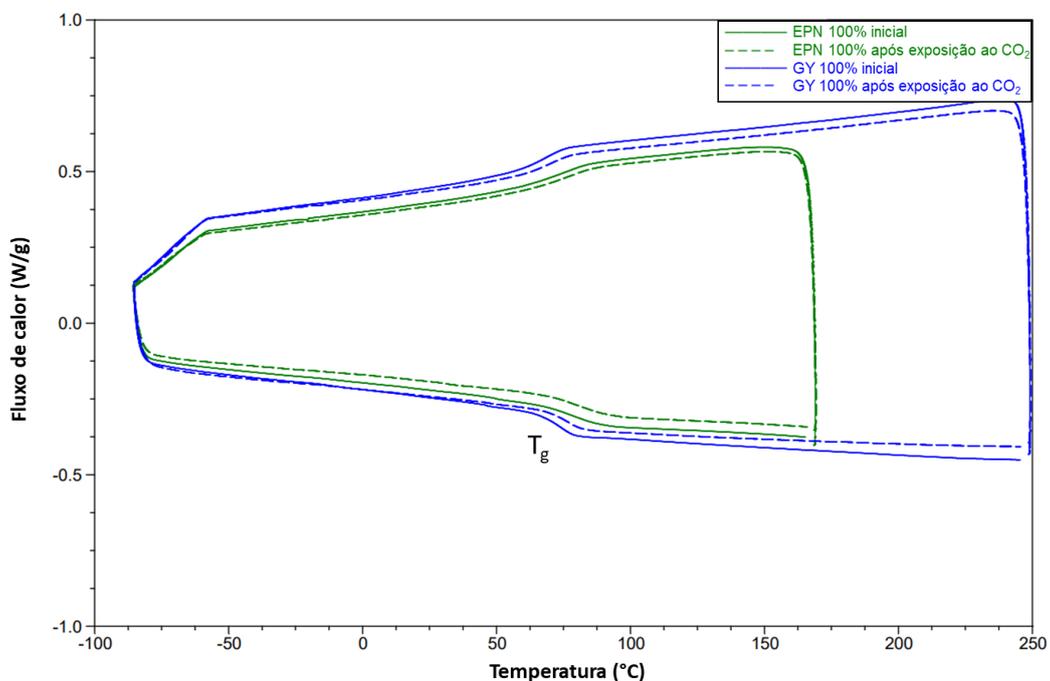


Figura 1.2. Curvas de DSC das resinas GY 100% e EPN 100%.

Conforme observado na Figura 5.2, há apenas um evento térmico para ambas as resinas GY 100% e EPN 100%. O evento térmico observado corresponde a transição vítrea (T_g) que indica a temperatura na qual o material passa do seu estado vítreo para um estado borrachoso, confirmando as características de um material termorrígido. Também é possível observar que não ocorrem alterações significativas na T_g quando se compara as amostras iniciais com as amostras expostas ao CO₂. Para a resina GY 100% foi observada uma T_g de 74 °C, enquanto para a resina EPN

100% foi obtido uma T_g de 78 °C, sem alterações significativas para ambas as resinas após o ensaio de degradação por CO_2 (T_g de 76 °C e 80 °C, respectivamente).

Outra caracterização importante para verificar a estabilidade térmica dos materiais, expostos e não expostos ao ensaio de degradação por CO_2 , é a análise de TGA. O perfil de decomposição térmica das resinas epóxi puras, obtido por TGA, é apresentado na Figura 5.3.

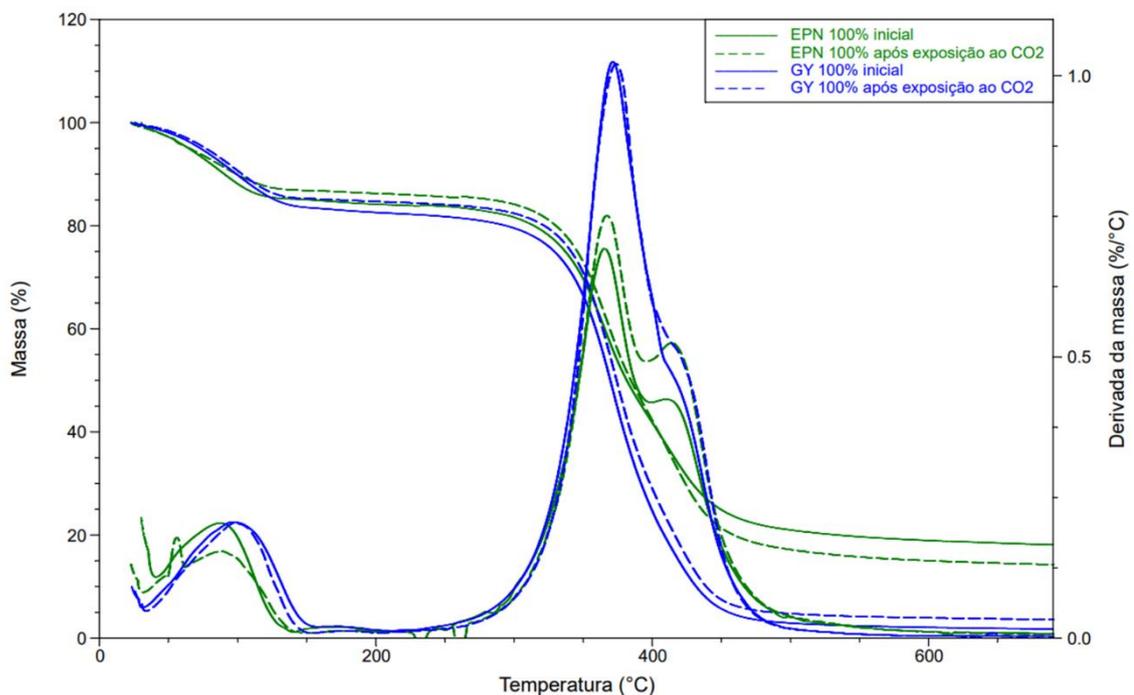


Figura 1.3. Curvas TG/DTG das resinas GY 100% e EPN 100%.

A Figura 5.3 apresenta as curvas simultâneas de TG e de DTG para ambas as resinas epóxi puras. Os perfis de decomposição dos materiais não se alteram de maneira significativa após o ensaio de degradação por CO_2 . Para a resina GY 100%, é possível verificar a perda de voláteis entre 75 °C e 120 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 15%. Entre 300 °C e 500 °C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 80%, o que corresponde a decomposição do polímero. Nesta faixa de temperatura é possível observar a ocorrência de dois “ombros” na curva de DTG, podendo sugerir fases diferentes do material degradando em momentos distintos ou material não curado totalmente, o que é possível identificar a partir das análises de FTIR ou MEV. Por fim, à 700 °C é possível verificar o resíduo mássico de material, com os valores sendo indicados na Tabela 5.2. A resina EPN 100%, assim como a

anterior, apresenta uma perda de massa inicial de aproximadamente 15%, porém entre as temperaturas de 50 °C e 150 °C. A decomposição térmica deste material é caracterizada pela perda de massa de aproximadamente 65% entre 300 °C e 500 °C. Nesta faixa de temperatura é possível observar a presença de dois “ombros” na curva de DTA, de forma mais acentuada que o observado para a resina GY 100%. Por fim, à 700 °C é possível observar o resíduo mássico do material, com os valores indicados na Tabela 5.2.

Tabela 1.2. Resultados de massa residual gerada pela análise de TGA das resinas GY 100% e EPN 100%.

Amostras	Massa residual gerada pela análise de TGA (%)	
	Inicial (%)	Após exposição ao CO ₂ (%)
GY 100%	1,8	3,6
EPN 100%	18,2	14,2

Valores para n=1

Ao final da análise térmica por TGA, é possível determinar a quantidade de massa residual para as amostras de resinas epóxi pura, conforme a Tabela 5.2. A resina GY 100% inicial (não exposta ao CO₂) apresentou uma massa residual de 1,8%, porém a amostra submetida ao ensaio de degradação por CO₂ apresentou uma massa residual superior, de 3,6%. Por outro lado, a resina EPN 100% apresentou um comportamento diferente, com massas residuais maiores quando comparada com a resina GY 100%. A resina EPN 100% inicial apresentou uma massa residual de 18,2%, enquanto a resina submetida ao ensaio de degradação por CO₂ apresentou uma massa residual de 14,2%, indicando uma diminuição da massa residual para as amostras expostas ao CO₂. Um maior teor de massa residual para as amostras EPN 100% pode sugerir uma maior resistência térmica para esta resina epóxi.

As análises por DSC e TGA indicaram que a exposição das resinas epóxi puras ao meio degradante com CO₂ não altera de forma significativa a propriedade térmica dos materiais, mostrando que ambas as resinas possuem estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 300 °C. Além das análises térmicas, foi realizada análise de infravermelho (FTIR) a fim de verificar se ocorreram alterações na composição das resinas epóxi puras após o ensaio de degradação por CO₂. Na Figura 5.4 são apresentados os espectros das resinas GY 100% e EPN 100%.

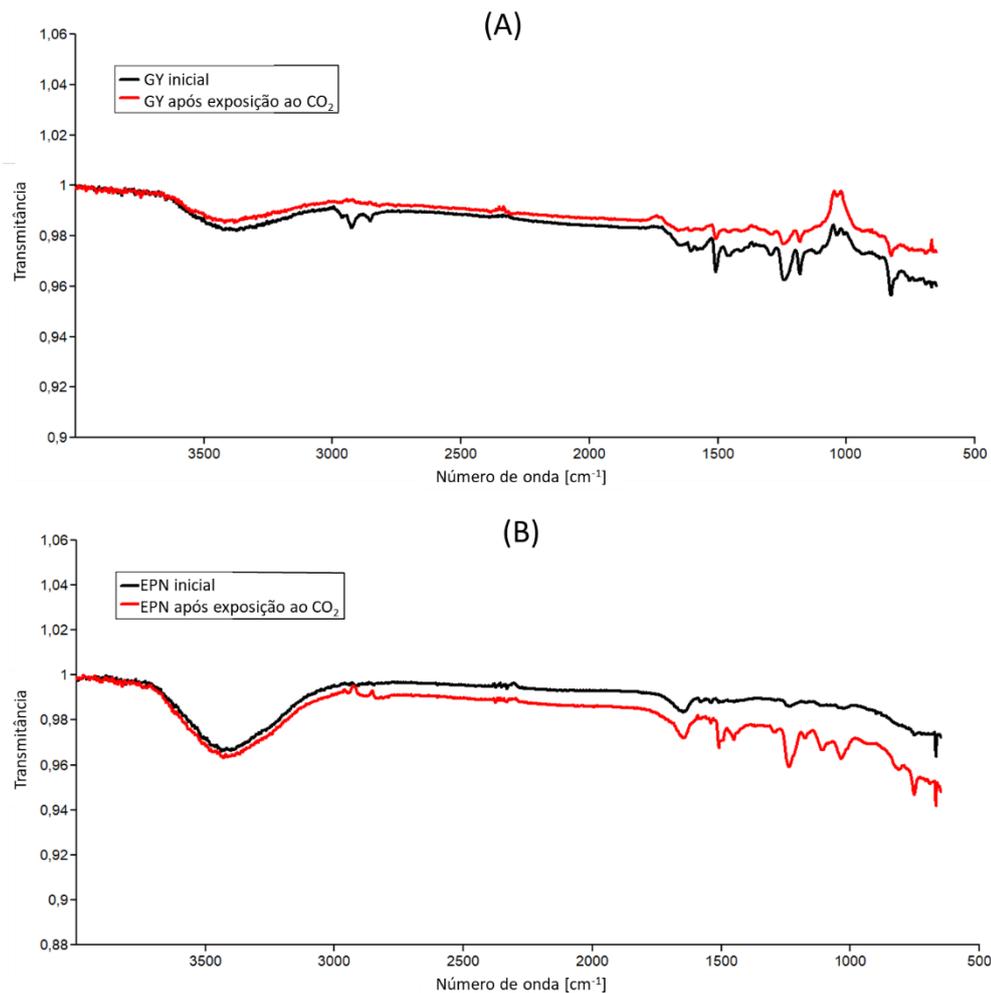


Figura 1.4. Espectros no infravermelho da resina (A) GY 100% e (B) EPN 100%.

A partir da Figura 5.4, é possível identificar as principais bandas características de resinas epóxi, como: (i) estiramento de OH ($3800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), (ii) estiramento de C-H (2950 cm^{-1} e 2900 cm^{-1}), (iii) estiramento das ligações C=C do anel aromático ($1600 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$), (iv) vibração assimétrica do grupo C-O-C éter (1250 cm^{-1}), (v) estiramento das ligações C-C da estrutura alifática saturada (1185 cm^{-1}), (vi) vibração das ligações C-O-C simétrica (1044 cm^{-1}) e (vii) vibração das ligações do grupo epóxi C-O-C (835 cm^{-1}) (Baldissera *et al.*, 2017). Comparando-se os espectros das resinas epóxi puras, antes e após a exposição ao CO_2 , não é possível identificar alterações significativas que indiquem reação entre o CO_2 e os materiais poliméricos, assim como não há características da presença de material não curado. As pequenas diferenças de intensidade observadas nos espectros podem estar relacionadas com

a interação do material analisado com a placa de ATR do equipamento de FTIR, não sendo suficiente para afirmar que houve alguma transformação química.

Ao analisar os resultados de DSC e TGA para identificar se ocorrem alterações nas propriedades térmicas, é possível observar similaridade nos perfis das amostras iniciais e expostas ao CO₂ para as duas resinas epóxi (GY 260 e EPN 1179). A análise de composição das resinas, através dos resultados de FTIR, também mostra similaridade entre os espectros das amostras iniciais e expostas ao CO₂, indicando que os materiais poliméricos, aparentemente, não sofrem degradação química pelo CO₂. Portanto, as alterações nas propriedades mecânicas das resinas epóxi puras após o ensaio de degradação, discutidas anteriormente, não ocorrem devido alterações químicas, podendo estar associadas a alterações microestruturais e/ou macroestruturais dos materiais poliméricos.

5.1.3. Análises microestruturais

Os perfis estruturais das resinas GY 100% e EPN 100% foram avaliados antes e após serem expostas ao CO₂ supercrítico. Os resultados dos ensaios de Micro-CT podem ser observados na Figura 5.5, sendo as frações mais densas identificadas como as áreas mais claras.

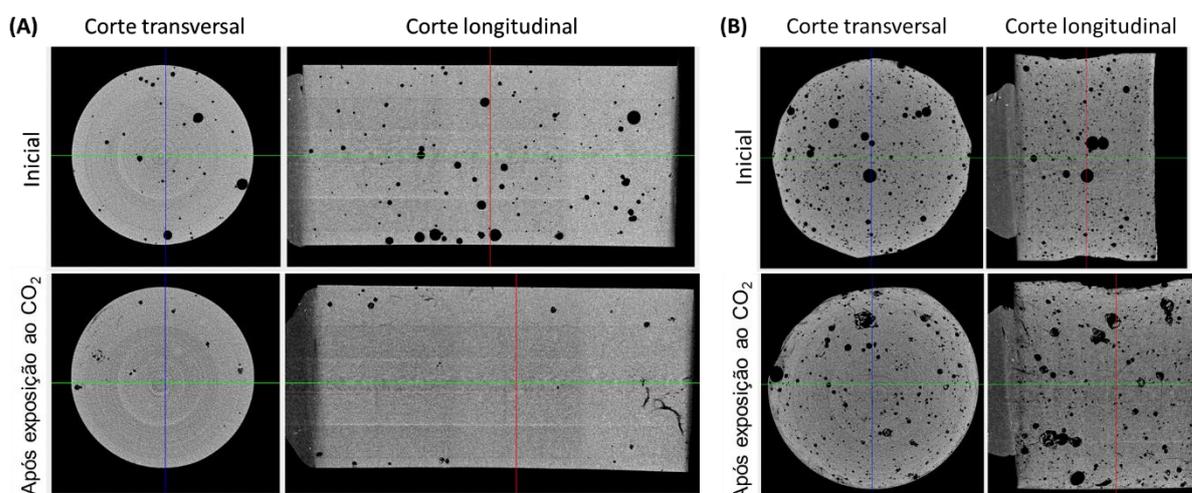


Figura 1.5. Microtomografia de raios-X das resinas (A) EPN 100% e (B) GY 100%. Nesta análise o corpo de prova usado é o mesmo antes e após o ensaio de degradação por CO₂.

Com base nas imagens apresentadas na Figura 5.5, é possível identificar que em ambas as resinas há presença de poros com ar incorporado, identificados através das áreas escuras no interior dos corpos de prova. Quando comparados os materiais poliméricos, a resina GY 100% (Figura 5.5B) apresenta, visualmente, maior quantidade de ar incorporado no corpo de prova antes e após o ensaio de degradação por CO₂. Porém, após os ensaios com CO₂ supercrítico, as amostras apresentam alterações estruturais, identificadas por fissuras e pela presença de partículas resultantes de fragmentações nos poros dos materiais. Também é possível observar uma diminuição da quantidade de poros após o ensaio de degradação, especialmente para a resina EPN 100% (Figura 5.5A). Esta redução pode estar relacionada ao preenchimento dos poros pela resina, devido as altas temperaturas e pressões dos experimentos, ou a penetração de água nos poros, sabendo que a densidade da água e das resinas são próximas a 1 g/cm³. Nesse contexto, é necessário a realização de mais testes, como através de um porosímetro/ permeâmetro para que seja possível concluir o motivo do desaparecimento dos poros, conforme proposto no item 7: “Propostas de trabalhos futuros”.

A partir do ensaio de Micro-CT, também foi possível obter o valor de volume de poros das amostras, conforme apresentado na Tabela 5.3. Porém, este parâmetro foi calculado apenas para as amostras iniciais, pois as amostras expostas ao CO₂ apresentaram uma redução aparente da quantidade de poros, por motivos inconclusivos.

Tabela 1.3. Volume de poros inicial das resinas GY 100% e EPN 100%.

Amostra	Volume de poros inicial (%)
GY 100%	4,96
EPN 100%	2,05

Valores para n=1

O volume de poros da resina GY 100% é superior, tendo 4,96% de poros, enquanto a resina EPN 100% possui apenas 2,05% de poros, corroborando com as imagens de Micro-CT.

As alterações na estrutura interna dos corpos de prova, evidenciadas pela análise de Micro-CT, podem ser responsáveis pelas perdas de propriedades

mecânicas das resinas epóxi vistas no ensaio de compressão após o ensaio de degradação por CO₂. Para identificar se as alterações estruturais se repetem à nível microscópico, as imagens de MEV também foram analisadas, conforme a Figura 5.6.

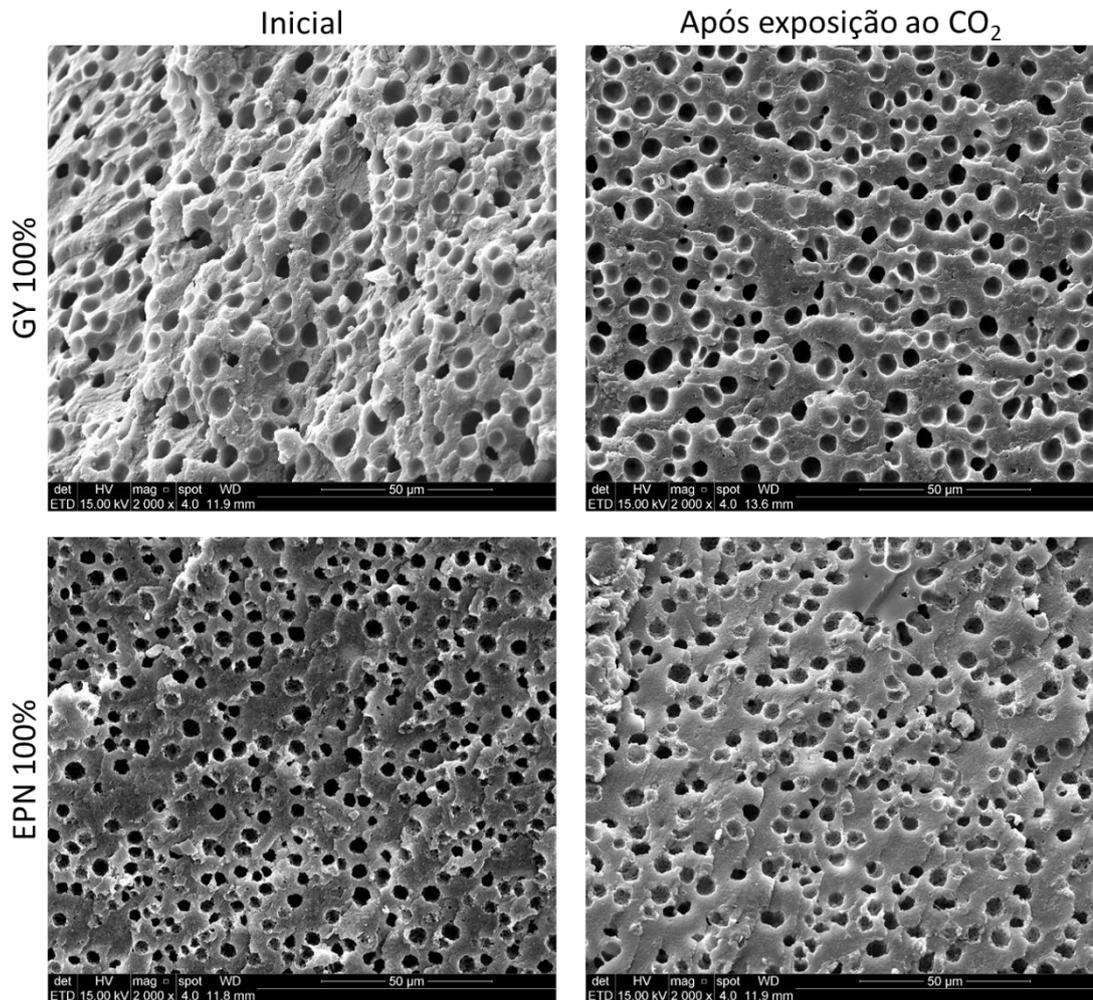


Figura 1.6. Micrografias das resinas GY 100% e EPN 100%.

A partir da Figura 5.6, é possível observar uma estrutura porosa regular e homogênea em ambas as resinas, antes e após o ensaio de degradação por CO₂. Os valores do diâmetro médio dos poros observados é apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 1.4. Diâmetro médio de poros das resinas GY 100% e EPN 100%.

Amostras	Diâmetro médio de poros (µm)	
	Inicial	Após exposição ao CO ₂
GY 100%	6,3 ± 1,4	5,6 ± 1,5
EPN 100%	3,4 ± 1	4,3 ± 1,1
Média estimada para 30 medições (n=30)		

Conforme apresentado na Tabela 5.4, é possível observar que não há variação significativa nos valores do diâmetro médio de poros para as duas resinas epóxi. Porém, a resina GY 100% apresenta valores superiores ao da EPN 100%, com diferença de aproximadamente 3 μm para as amostras iniciais e de aproximadamente 1 μm para as amostras expostas ao CO_2 . Após o ensaio de degradação, a resina GY 100% apresentou uma pequena diminuição no diâmetro médio de poros, enquanto a resina EPN 100% apresentou um pequeno aumento. Apesar da ligeira diferença entre os diâmetros iniciais e finais, estes valores não ultrapassam os valores de desvio padrão. Portanto, é possível concluir, através da Figura 5.6 e Tabela 5.4, que não existem alterações significativas na microestrutura dos materiais após o ensaio de degradação por CO_2 , permanecendo as alterações identificadas no nível macroscópico.

A partir desses resultados, procurou-se avaliar mais profundamente a estrutura das resinas epóxi puras. Portanto, foram realizadas análises de microscopia de força atômica nas porções externas (periferia) e internas (centro) dos corpos de prova de cada resina epóxi antes e após o ensaio de degradação, conforme a Figura 5.7.

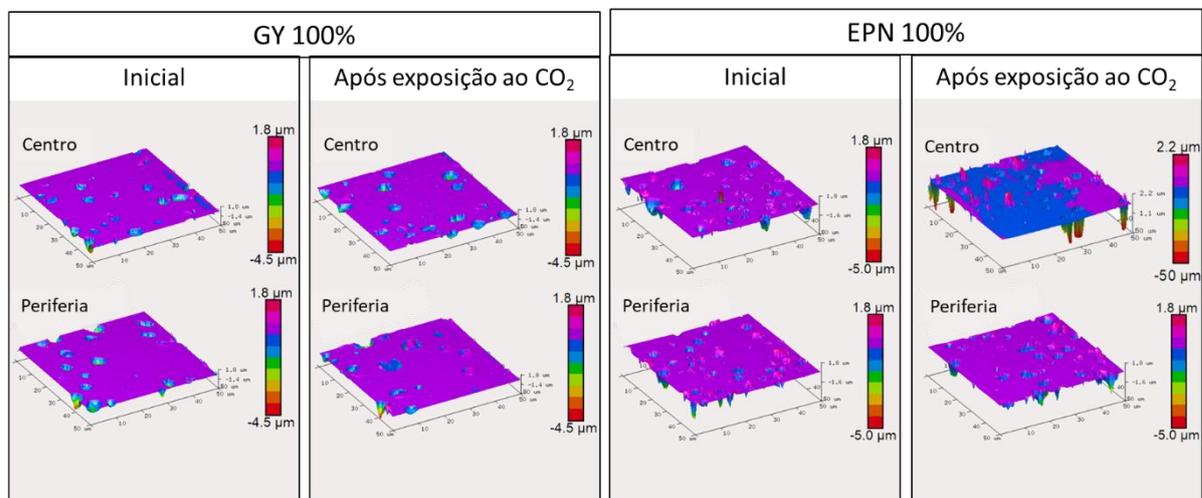


Figura 1.7. Microscopia de força atômica das resinas GY 100% e EPN 100%.

A partir das imagens da Figura 5.7, é possível observar o diâmetro e a disposição dos poros presentes na superfície das resinas epóxi. Não se observa diferenças significativas entre as resinas epóxi iniciais e as expostas ao CO_2 , ou entre

as porções do centro e da periferia. Os parâmetros de rugosidade quadrática e aritmética, estimados a partir destas micrografias, são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 1.5. Rugosidade quadrática e aritmética das resinas GY 100% e EPN 100%.

Amostras	Rugosidade quadrática (nm)			
	Inicial		Após exposição ao CO ₂	
	Centro	Periferia	Centro	Periferia
GY 100%	283	454	325	331
EPN 100%	428	335	217	426

Valores para n=1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5, é possível observar que a rugosidade da área central do corpo de prova da resina GY 100% aumenta após o ensaio de degradação por CO₂, enquanto para a área externa (periferia) este parâmetro diminui. Para a resina EPN 100%, estes parâmetros têm comportamento invertido, com diminuição da rugosidade no centro após o ensaio de degradação e aumento da rugosidade na periferia.

Ao analisar as resinas GY 100% e EPN 100% na sua forma pura, ou seja, isoladamente, foi possível concluir que as suas propriedades térmicas não são alteradas após o ensaio de degradação por CO₂. Porém, ao analisar as propriedades mecânicas, é possível observar uma diminuição da tensão máxima suportada pelas resinas epóxi, assim como de seus módulos de elasticidade após exposição ao CO₂. Em relação à sua microestrutura, é possível identificar alterações apenas a nível macroscópico (Micro-CT), não havendo alterações a nível microscópico (MEV) ou molecular (FTIR). Portanto, para a obtenção de uma blenda com as propriedades otimizadas, foram realizadas diversas misturas com diferentes proporções de Araldite GY 260, Araldite EPN 1179 e o agente de cura (Aradur 340).

5.2. Blendas de resina epóxi

Diferentes proporções de Araldite GY 260, Araldite EPN 1179 e agente de cura (Aradur 340) foram avaliadas, conforme a Tabela 4.2 descrita nos materiais e métodos. As blendas, identificadas de 1 a 13, foram avaliadas antes e após o ensaio de degradação por CO₂ e suas propriedades: (i) mecânicas, analisadas pelo ensaio

de compressão e teste de inchamento, (ii) químicas, através das caracterizações por TGA e (iii) microestruturas, por MEV, AFM e Micro-CT.

5.2.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas para identificar as blendas que apresentam os melhores desempenhos frente aos esforços mecânicos encontrados em poços. Os ensaios de compressão foram realizados conforme as recomendações da ASTM D695-15 - *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* (ASTM International, 2015b), fazendo ser possível obter os resultados de tensão máxima suportada e módulo de elasticidade. Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 5.6.

Tabela 1.6. Resultados do ensaio de compressão das blendas 1 a 9.

Blenda	Inicial		Após exposição ao CO ₂	
	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
1	51 ± 4	922 ± 29	37 ± 1	375 ± 8
2	36 ± 5	748 ± 130	17 ± 4	170 ± 55
3	40 ± 1	781 ± 23	29 ± 1	370 ± 46
4	43 ± 3	819 ± 22	24 ± 4	284 ± 85
5	43 ± 2	826 ± 27	34 ± 1	414 ± 20
6	42 ± 2	795 ± 30	26 ± 2	236 ± 36
7	43 ± 3	949 ± 34	31 ± 2	391 ± 27
8	36 ± 1	625 ± 55	23 ± 1	296 ± 29
9	40 ± 1	627 ± 36	29 ± 1	262 ± 14

Média estimada para a quintuplicata (n=5)

Ao compararmos os dados do ensaio de compressão das resinas epóxi puras, expostos na Tabela 5.1, com os resultados das blendas 1 a 9, observa-se que as blendas 1 (51 MPa), 4 (43 MPa), 5 (43 MPa) e 7 (43 MPa) apresentam valores de tensão máxima inicial superior as resinas epóxi puras (GY 100% = 42 MPa e EPN 100% = 37 MPa), sendo a blenda 1 a mistura com maior resistência à compressão inicial (51 MPa). Analisando as amostras submetidas ao ensaio de degradação por CO₂, é possível observar que as blendas 1 (37 MPa), 3 (29 MPa), 5 (34 MPa), 6 (26 MPa), 7 (31 MPa) e 9 (29 MPa) apresentam maiores resistências à compressão final quando comparadas as resinas epóxi puras (GY 100% = 23 MPa e EPN 100% = 25 MPa), sendo a blenda 1 com resistência superior, apresentando valor de 37 MPa. Ao

observarmos o módulo de elasticidade iniciais destas blendas, é possível identificar as blendas 1 e 7 com maior módulo de elasticidade, com valores de 922 e 949 MPa, respectivamente. O módulo de elasticidade final foi de 375 e 391 MPa após o ensaio de degradação, para as blendas 1 e 3, respectivamente.

Outro parâmetro importante a ser analisado é a absorção de água, avaliando se ocorre variação de massa, expansão ou retração do material. A partir das recomendações da norma ASTM D570-98 - *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics* (ASTM International, 2018), foi possível obter estes resultados de variação de massa, altura e diâmetro das amostras após o ensaio de degradação por CO₂, conforme exposto na Tabela 5.7.

Tabela 1.7. Resultados do ensaio de *swelling* das blendas 1 a 9.

Blenda	Varição de massa (%)	Varição de altura (%)	Varição de diâmetro (%)
1	6.06 ± 0.57	0.86 ± 0.35	1.87 ± 0.39
2	7.46 ± 1.02	3.71 ± 0.91	3.86 ± 1.33
3	7.08 ± 0.57	-0.29 ± 0.30	-0.57 ± 0.43
4	9.13 ± 0.50	0.87 ± 1.14	-0.06 ± 0.67
5	6.43 ± 0.42	-0.60 ± 0.44	-0.82 ± 0.25
6	7.60 ± 0.71	-0.09 ± 0.28	-0.16 ± 0.23
7	7.55 ± 0.64	-0.62 ± 0.23	-1.07 ± 0.65
8	9.35 ± 1.09	-0.75 ± 0.30	-0.81 ± 1.21
9	8.29 ± 0.60	-0.31 ± 0.37	-0.56 ± 0.35

Média estimada para as replicatas (n=5). As amostras usadas para o ensaio antes e após o ensaio de degradação são as mesmas.

A partir da Tabela 5.7, é possível observar que ocorre um aumento de massa entre 6% e 9% após o ensaio de degradação. Com destaque para as blendas 4 (9,13%) e 8 (9,35%), que apresentaram maior variação de massa e para as blendas 1 (6,06%) e 5 (6,43%), onde ocorreu a menor variação. Em relação a expansão/retração das amostras, é possível observar pequenas variações de altura e diâmetro em todas as blendas, com destaque a blenda 2, onde ocorreu a maior expansão do material, de aproximadamente 4%, tanto na altura quanto no diâmetro. Porém, a maior parte das blendas apresentou pequenas retrações, inferiores a 1%.

A partir da mistura das resinas Araldite GY 260/Araldite EPN 1179 com o agente de cura (Aradur 340), foi possível observar uma melhora das propriedades mecânicas, porém ainda ocorre uma diminuição da sua resistência à compressão e módulo de

elasticidade após os ensaios de degradação por CO₂. Também foi possível identificar que as blendas absorvem água após o ensaio de degradação, devido ao seu aumento de massa. Todavia, não há uma expansão ou retração significativa dos materiais. Para verificar se as blendas 1 a 9 mantêm as suas propriedades térmicas, assim como as resinas epóxi GY 100% e EPN 100%, as análises de TGA para estas blendas também foram realizadas.

5.2.2. Propriedades químicas

Na análise de TGA, o comportamento térmico das blendas antes e após o ensaio de degradação por CO₂ foi avaliado para identificar se há mudanças na estabilidade térmica dos materiais poliméricos após exposição ao CO₂. O perfil de decomposição térmica das blendas é apresentado na Figura 5.8.

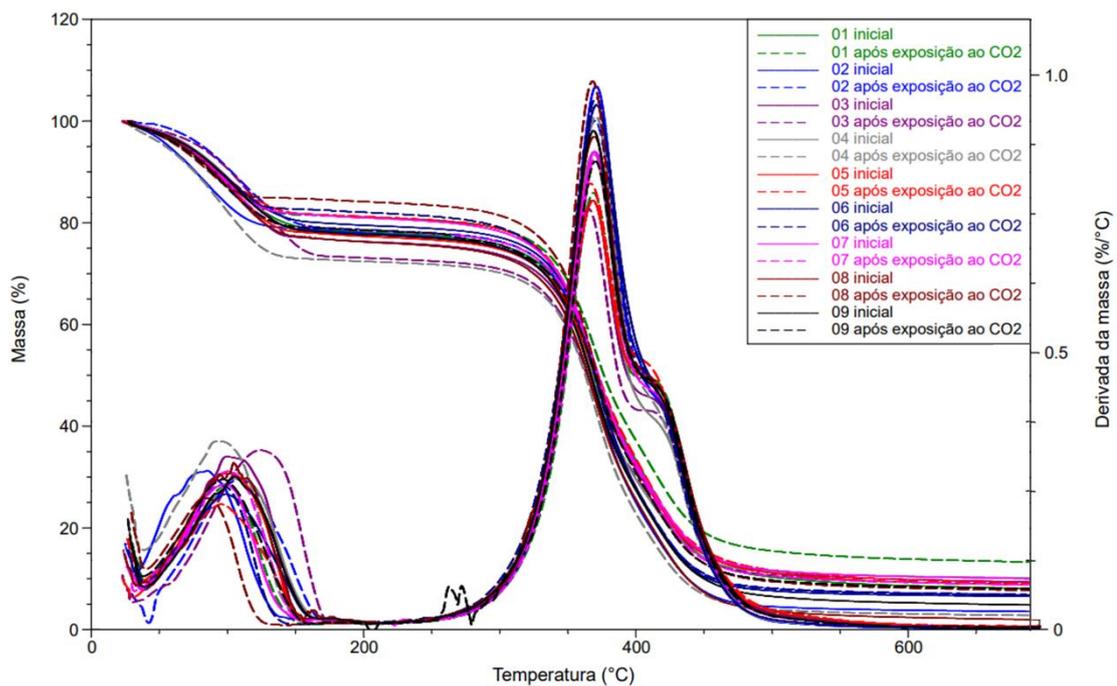


Figura 1.8. Curvas TG/DTG das blendas de resina epóxi.

A Figura 5.8 apresenta as curvas simultâneas de TG e de DTG para as blendas 1 a 9. É possível identificar perfis similares para todas as blendas, não podendo se observar alterações significativas após os ensaios de degradação por CO₂. A perda de voláteis das blendas, que ocorre entre 50 °C e 150 °C, resulta em uma perda de massa de aproximadamente 15% a 30%. Entre 300 °C e 500 °C, ocorre uma perda

de massa significativa de aproximadamente 60% a 85%, o que corresponde a decomposição do polímero. Por fim, à 700 °C, é possível verificar o resíduo mássico de material, com os valores indicados na Tabela 5.8.

Tabela 1.8. Resultados de massa residual gerada pela análise de TGA das blendas 1 a 9.

Blenda	Massa residual gerada pela análise de TGA (%)	
	Inicial	Após exposição ao CO ₂
1	8,1	13,3
2	3,5	6,8
3	9,4	8,8
4	10,2	2,9
5	8,8	9,1
6	6,5	6,8
7	10,1	8,9
8	2,1	7,8
9	4,9	8,0

Valores para n=1

Ao final da análise térmica por TGA, é possível determinar a quantidade de massa residual para as blendas, conforme a Tabela 5.8. Nas amostras 1 (8,1% inicial e 13,3% após o ensaio de degradação), 2 (3,5% inicial e 6,8% após o ensaio de degradação), 5 (8,8% inicial e 9,1% após o ensaio de degradação), 6 (6,5% inicial e 6,8% após o ensaio de degradação), 8 (2,1% inicial e 7,8% após o ensaio de degradação) e 9 (4,9% inicial e 8,0% após o ensaio de degradação) é identificado um comportamento similar a resina GY 100% (1,8% inicial e 3,6% após o ensaio de degradação), com uma maior massa residual para as amostras exposta ao CO₂. Já as amostras 3 (9,4% inicial e 8,8% após o ensaio de degradação), 4 (10,2% inicial e 2,9% após o ensaio de degradação) e 7 (10,1% inicial e 8,9% após o ensaio de degradação) possuem um comportamento similar a resina EPN 100% (18,2% inicial e 14,2% após o ensaio de degradação), onde ocorre uma diminuição de massa residual após o ensaio de degradação por CO₂.

Ao analisar os resultados da análise de TGA, é possível observar similaridade nos perfis de decomposição das amostras iniciais e das amostras expostas ao CO₂ para todas as blendas de resina epóxi, assim como foi observado para as resinas epóxi puras (GY 100% e EPN 100%), portanto a exposição ao CO₂ aparentemente

não altera a estabilidade térmica das blendas. Em relação a massa residual gerada pela análise de TGA, é possível observar que as blendas apresentaram comportamentos similares as resinas GY 100% ou EPN 100%, possuindo valores intermediários entre os valores de massa residual das resinas puras. Dessa forma, é possível identificar que ambas as resinas (GY 260 e EPN 1179) influenciam no comportamento térmico das blendas, podendo-se observar que misturas com quantidades intermediárias de EPN 100% e GY 100% apresentam propriedades térmicas intermediárias entre os materiais puros. Também é possível observar que todas as blendas iniciam sua decomposição na temperatura de 300 °C (assim como as resinas puras). Por fim, não foram verificadas alterações significativas na resistência térmica do material final, ou seja, não há uma blenda que apresente maior ou menor resistência térmica quando comparadas as resinas puras. Para uma análise mais aprofundada, caracterizações microestruturas foram realizadas.

5.2.3. Análises microestruturais

A partir da análise de Micro-CT foi possível obter os resultados de volume de poros inicial das blendas de 1 a 9, conforme exposto na Tabela 5.9. Este parâmetro foi calculado apenas para as amostras iniciais, conforme discutido no tópico 5.1.3.

Tabela 1.9. Volume de poros das blendas 1 a 9 obtido por microtomografia de raios-x.

Blenda	Volume de poros inicial (%)
1	2,82
2	8,89
3	6,44
4	7,75
5	4,34
6	7,69
7	7,98
8	9,38
9	10,14

Valores para n=1

O volume de poros das amostras variou de 2% a 10%, sendo a blenda 1 com o menor volume de poros (2,82%) e a blenda 9 com a maior volume de poros (10,14%). Com exceção das blendas 1 (2,82%) e 5 (4,43%), todas as restantes

apresentaram um volume de poros maiores que a resina GY 100% (4,96%). Com base nas imagens de Micro-CT das blendas é possível observar que as blendas que possuem maior quantidade de EPN 1179 têm a tendência ao preenchimento dos poros após o ensaio de degradação, enquanto as blendas que possuem maior quantidade de GY 260 tem a tendência de apresentarem maior quantidade de poros com fissuras após o ensaio de degradação. Para identificar se o volume de poros está relacionado a quantidade ou tamanho de poros, os seus diâmetros foram medidos a partir das imagens geradas na análise de MEV, conforme apontado na Tabela 5.10.

Tabela 1.10. Diâmetro médio de poros das blendas 1 a 9.

Blenda	Diâmetro médio de poros (μm)	
	Inicial	Após exposição ao CO_2
1	$5,1 \pm 1$	$4,7 \pm 0,9$
2	$7,1 \pm 1$	$8,4 \pm 1,4$
3	$7,2 \pm 1,7$	$6,2 \pm 1,3$
4	$5,6 \pm 1$	$6,4 \pm 1,1$
5	$6,2 \pm 1,2$	$6 \pm 1,2$
6	$7,1 \pm 1,9$	$8,7 \pm 2,4$
7	$7,4 \pm 1,9$	$7,5 \pm 1,4$
8	$6,7 \pm 1,6$	$6,9 \pm 1,2$
9	$4,2 \pm 1,2$	$4,4 \pm 1,2$

Média estimada para 30 medições (n=30)

A partir dos dados da Tabela 5.10, pode-se observar a similaridade entre os valores de diâmetro médio de poros das blendas 1 a 9, com uma diferença máxima de apenas $3 \mu\text{m}$ entre as amostras iniciais e $4 \mu\text{m}$ entre as amostras expostas ao CO_2 . Portanto, o volume de poros, observado pela análise de Micro-CT, é dado pela quantidade de poros nas amostras e não pelo tamanho de poros. Para uma análise mais aprofundada da microestrutura das blendas, os resultados de rugosidade das áreas centrais e externas (periferia) das amostras, gerados a partir da análise por AFM, são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 1.11. Rugosidade quadrática e aritmética das blendas 1 a 9 obtida por microscopia de força atômica.

Blenda	Rugosidade quadrática (nm)			
	Inicial		Após exposição ao CO ₂	
	Centro	Periferia	Centro	Periferia
1	498	470	431	452
2	563	597	1114	887
3	799	456	808	779
4	457	668	501	642
5	802	708	669	652
6	716	788	825	653
7	697	779	660	670
8	770	591	514	391
9	592	724	395	584

Valores para n=1

As blendas 1 a 9 apresentaram alta rugosidade e comportamentos diferentes após o ensaio de degradação por CO₂. É possível observar, na Tabela 5.11, que algumas amostras apresentaram menor rugosidade na periferia e outras no centro, além disso, após o ensaio de degradação por CO₂, é possível identificar amostras com rugosidades superiores, assim como com rugosidades inferiores. Porém apenas as blendas 2 (centro inicial: 563 nm; periferia inicial: 597 nm; centro após o ensaio de degradação: 1114 nm; e periferia após o ensaio de degradação: 887 nm), 3 periferia (periferia inicial: 456 nm; e periferia após o ensaio de degradação: 779 nm), 8 (centro inicial: 770 nm; periferia inicial: 591 nm; centro após o ensaio de degradação: 514 nm; e periferia após o ensaio de degradação: 391 nm) e 9 (centro inicial: 592 nm; periferia inicial: 724 nm; centro após o ensaio de degradação: 395 nm; e periferia após o ensaio de degradação: 584 nm) apresentaram diferenças mais significativas entre as rugosidades iniciais e após o ensaio de degradação. A blenda 2 apresentou um aumento de 98% e 49% da sua rugosidade no centro e na periferia da amostra, respectivamente, enquanto a blenda 3 apresentou um aumento significativo da sua rugosidade (71%) apenas na periferia. Diferente das blendas anteriores, as blendas 8 e 9 apresentaram uma diminuição de rugosidade de 33% no centro e de 34% e 19% nas periferias, respectivamente. O restante das amostras (1, 3 no centro, 4, 5, 6, 7) apresentou uma diferença de rugosidade entre as amostras iniciais e após o ensaio de degradação por CO₂ inferiores a 18%.

Em um primeiro momento, não é possível relacionar a mudança de rugosidade com os demais parâmetros analisados neste trabalho (microestruturais, químicos e mecânicos), porém esta variável pode ser importante para analisar a aderência da blenda na interface com o aço em um poço, conforme proposto no item 7: “Propostas de trabalhos futuros”. Dessa forma, para uma melhor compreensão do comportamento das blendas, dos principais parâmetros individualmente e de como cada parâmetro descrito anteriormente se relaciona, foram aplicadas as metodologias de superfície de resposta e a análise multivariada, descritas a seguir.

5.3. Metodologia de superfície de resposta (RSM)

A análise de metodologia de superfície de resposta (RSM) foi aplicada para os resultados obtidos nos ensaios de compressão e de *swelling*, com o objetivo de definir e otimizar as proporções de Araldite GY 260/Araldite EPN 1179/ agente de cura (Aradur 340) para definir qual combinação confere as melhores propriedades para a blenda. A partir desta análise, foi possível obter: (i) os gráficos de efeitos principais, (ii) gráficos de superfície, (iii) gráfico de resíduos, com o coeficiente de determinação R^2 e (iv) diagnóstico de observações atípicas. Adicionalmente, a confiabilidade dos modelos foi atestada pela análise de variância (ANOVA), bem como a confirmação da importância de cada um dos parâmetros incluídos no modelo preditivo.

Com os dados obtidos no ensaio de compressão, foi possível avaliar com o uso da RSM os principais efeitos da resina Araldite GY 260 (GY) e do agente de cura Aradur 340 (B) para a resistência à compressão, conforme apresentado na Figura 5.9, sendo ICS a resistência à compressão inicial e FCS a resistência à compressão após o ensaio de degradação por CO_2 . Por se tratar de misturas complementares, onde a proporção de Araldite EPN 1179 é inversamente proporcional a Araldite GY 260, a influência da resina Araldite EPN 1179 é retirada indiretamente.

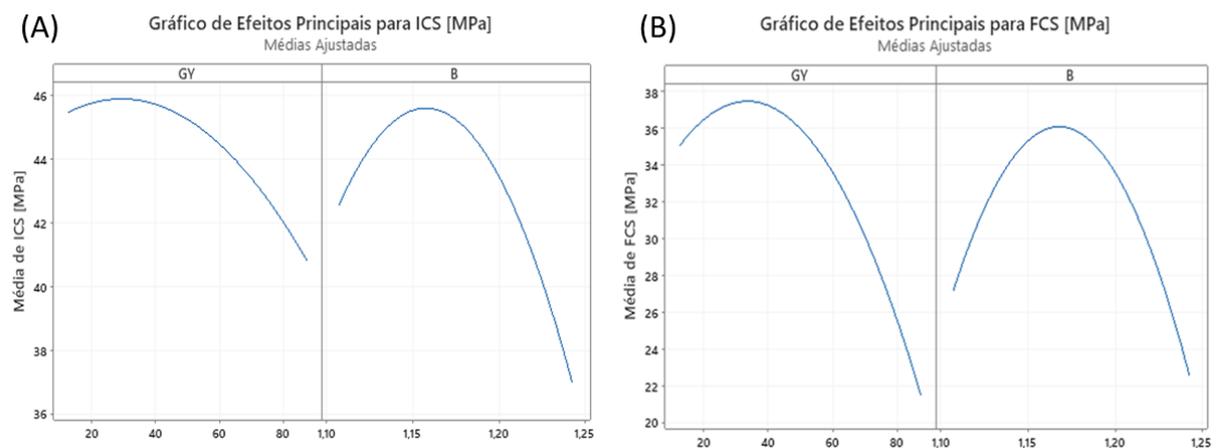


Figura 1.9. Gráfico de efeitos principais para a resistência à compressão para as blendas (A) iniciais e (B) após o ensaio de degradação.

A partir da Figura 5.9 é possível observar que os maiores valores de resistência à compressão inicial (Figura 5.9A) estão deslocados para o início do gráfico de GY, indicando que as blendas com menores quantidades de Araldite GY 260, por volta de 30%, apresentam os melhores resultados de resistência à compressão antes da exposição ao CO₂. Em relação ao gráfico do agente de cura, é possível identificar os maiores valores de resistência à compressão mais próximos ao centro das concentrações (por volta de 116%) de Aradur 340 analisadas. O comportamento das amostras, após serem expostas ao ensaio de degradação por CO₂, exibidas na Figura 5.9B, permanecem similares as amostras iniciais, mas com curvas mais acentuadas, onde quantidades extremas de Araldite GY 260 ou Aradur 340 resultam em uma grande redução da resistência à compressão após exposição ao CO₂. Estes comportamentos são demonstrados nos gráficos de superfície de resistência à compressão versus Aradur 340 versus Araldite GY 260 na Figura 5.10.

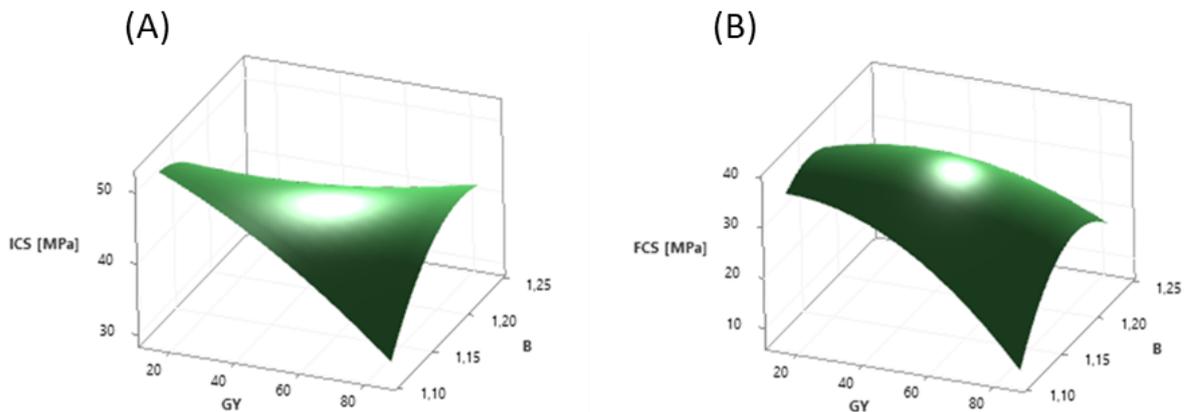


Figura 1.10. Gráfico de superfície de resistência à compressão (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

Os gráficos apresentados na Figura 5.10 corroboram com os gráficos de efeitos principais (Figura 5.9), sendo possível visualizar as áreas onde se obtém as proporções de resinas epóxi/agente de cura com os maiores e menores valores de resistência à compressão. Os gráficos de contorno da resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação por CO₂ versus Aradur 340 e Araldite GY 260 estão apresentados no Apêndice (Figura A.1 e Figura A.3), respectivamente. Para garantir a confiabilidade dos dados da Figura 5.10, é possível observar na Figura 5.11 os resíduos para cada blenda, assim como o coeficiente de determinação (R^2) do modelo preditivo de superfície de resposta.

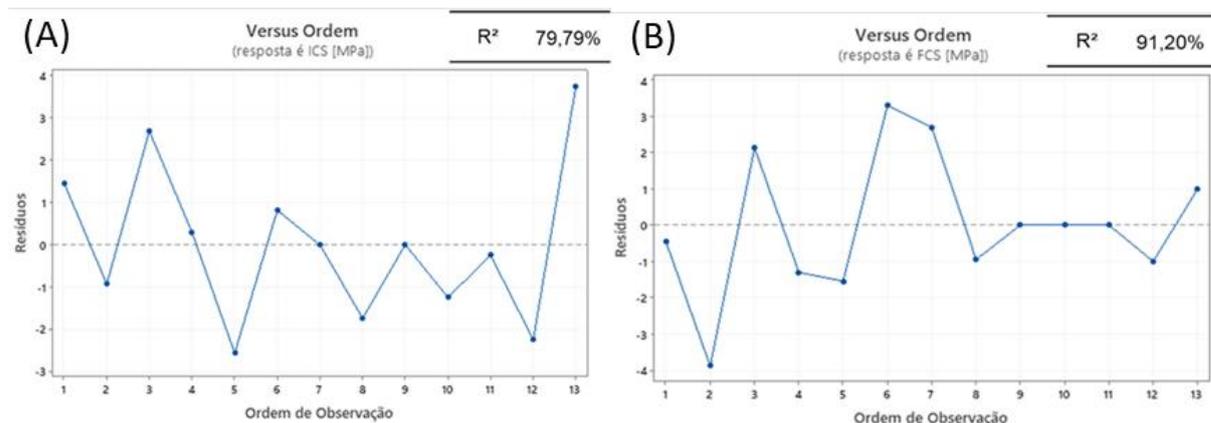


Figura 1.11. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados da resistência à compressão (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação.

Conforme a Figura 5.11A e 5.11B, os resíduos gerados por esta análise estão dispersos, sem a ocorrência de estimativas tendenciosas. Além disso, estes resíduos

apresentam valores relativamente baixos, garantido a confiabilidade dos resultados da análise. Os resultados de R^2 corroboram com estas informações, demonstrando que o modelo apresenta coeficiente de determinação de 79,79% para os resultados de resistência à compressão inicial e de 91,20% para os resultados de resistência à compressão após o ensaio de degradação por CO_2 . Outra forma de garantir a confiabilidade do modelo gerado é através da análise de variância (ANOVA). Para tanto, na Tabela 5.12 é apresentada a ANOVA para os resultados de resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação.

Tabela 1.12. Análise de variância dos resultados de resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação.

Fonte	Análise de Variância – ANOVA							
	Resistência à compressão inicial				Resistência à compressão após o ensaio de degradação por CO_2			
	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	5	163,312	32,662	0,022	5	464,856	92,971	0,001
Linear	2	47,013	23,507	0,07	2	183,789	91,895	0,003
GY	1	19,264	19,264	0,114	1	164,836	164,836	0,001
Aradur	1	27,749	27,749	0,067	1	18,953	18,953	0,129
Quadrado	2	44,048	22,024	0,079	2	224,817	112,409	0,002
GY*GY	1	6,114	6,114	0,343	1	82,201	82,201	0,009
Aradur*Aradur	1	41,332	41,332	0,033	1	169,592	169,592	0,001
Interação com 2 Fatores	1	72,25	72,25	0,01	1	56,25	56,25	0,021
GY*Aradur	1	72,25	72,25	0,01	1	56,25	56,25	0,021
Erro	7	41,362	5,909	-	7	44,836	6,405	-
Total	12	204,673	-	-	12	509,692	-	-

A partir da análise dos dados da Tabela 5.12 é possível observar que os modelos gerados para os resultados de resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação possuem valor-p (0,022 inicial e 0,001 após o ensaio de degradação) menores que o nível de significância convencional (valor-p < 0,05), ou seja, as variâncias destes modelos atestam a significância e confiabilidade dos modelos. Isto corrobora com os dados da Figura 5.11, determinando que o modelo é confiável. As equações geradas por estes modelos para os resultados de resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação por CO_2 estão apresentadas no Apêndice (Quadro A.1) e os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para a resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação também, estão apresentados no Apêndice (Figura A.2 e Figura A.4).

Apesar do modelo ser confiável, algumas amostras (blendas 2 e 6) apresentaram observações atípicas. Para os resultados de resistência à compressão inicial, não foram verificadas observações atípicas, porém, para os resultados de resistência à compressão após exposição ao CO₂, foram obtidos 2 diagnósticos de observações atípicas, conforme a Tabela 5.13.

Tabela 1.13. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de resistência à compressão após o ensaio de degradação.

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas FCS				
Obs.	FCS [%]	Ajuste	Resíduo	Motivo
2	17	20,88	-3,88	R
6	26	22,71	3,29	R
R - Resíduo grande				

Observa-se na Tabela 5.13 (i) o parâmetro FCS, que representa o valor de tensão máxima, obtido no ensaio de resistência à compressão, (ii) o ajuste, que representa o valor estimado pelo modelo, (iii) o resíduo, calculado pela diferença entre o ajuste e o FCS e (iv) o parâmetro (motivo), que informa a razão pela qual a amostra foi diagnosticada como observação atípica. Foram diagnosticadas observações atípicas para as blendas 2 e 6, pois estas amostras geraram resíduos altos, com valores ajustados significativamente diferentes dos valores observados. Apesar destes diagnósticos, este modelo não é invalidado, pois apresentou um R² de 91,20% e valor-p baixo (< 0,05), demonstrando elevada capacidade preditiva e com os resíduos obtidos indicando a não ocorrência de estimativas tendenciosas (presença de erros sistemáticos).

Além dos resultados de resistência à compressão, os resultados de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de compressão também foram analisados através da RSM. Os principais efeitos da resina Araldite GY 260 (GY) e do Aradur 340 (B) no módulo de elasticidade são apresentados na Figura 5.12, sendo IE o módulo de elasticidade inicial e FE o módulo de elasticidade após o ensaio de degradação por CO₂.

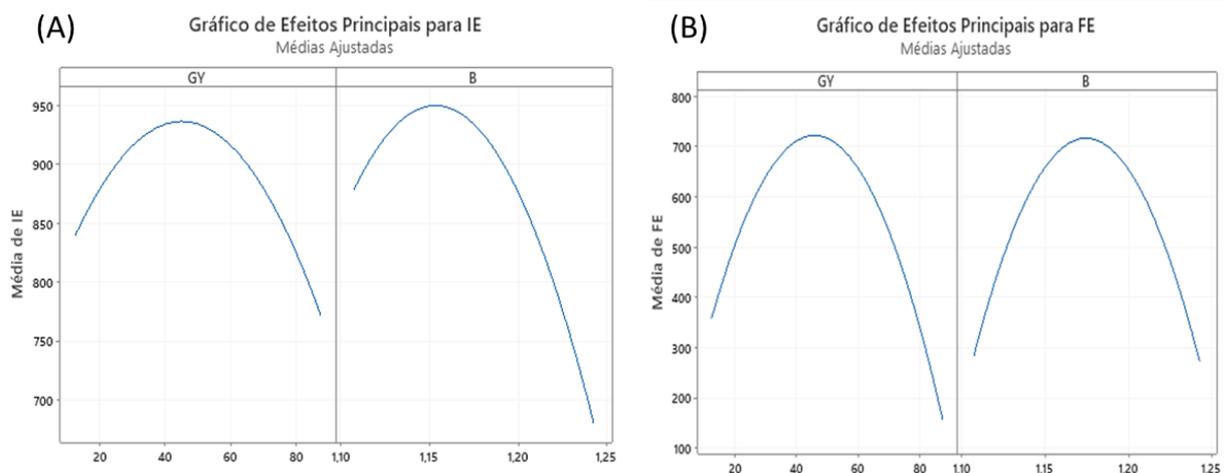


Figura 1.12. Gráfico de efeitos principais do módulo de elasticidade para as blendas (A) iniciais e (B) após o ensaio de degradação.

Os maiores valores de módulo de elasticidade inicial (Figura 5.12A) estão localizados próximos ao centro do gráfico de GY, indicando que as blendas com quantidades médias de Araldite GY 260, por volta de 45%, apresentam maior rigidez. Em relação ao gráfico do agente de cura, é possível identificar os maiores valores de módulo de elasticidade também próximos ao centro das concentrações (por volta de 117%) de Aradur 340 analisadas. O comportamento das amostras após serem expostas ao ensaio de degradação por CO₂, exibidas na Figura 5.12B, permanecem similares às amostras iniciais, porém com curvas mais acentuadas, onde quantidades extremas de Araldite GY 260 ou Aradur 340 resultam em uma grande redução do módulo de elasticidade após o ensaio de degradação. Estes comportamentos são demonstrados nos gráficos de superfície de módulo de elasticidade versus Aradur 340 versus Araldite GY 260 na Figura 5.13.

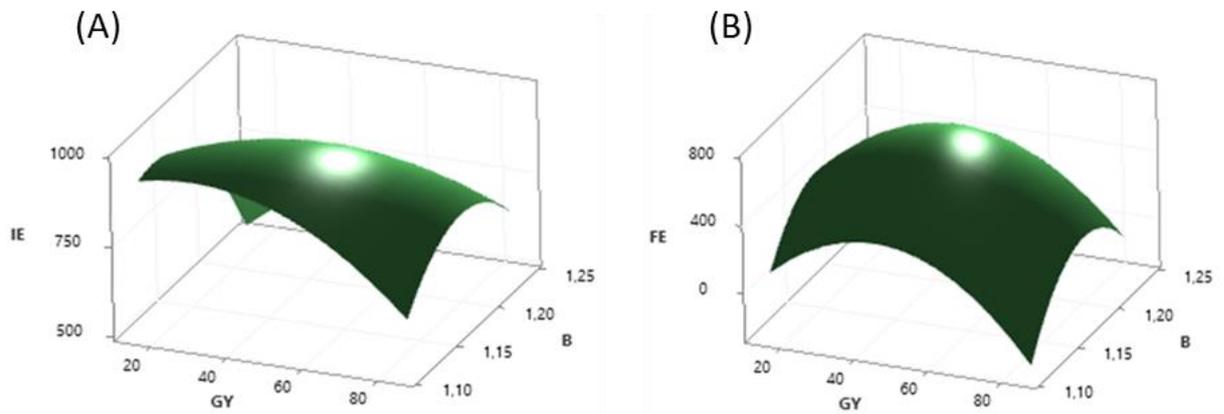


Figura 1.13. Gráfico de superfície de módulo de elasticidade (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

Os resultados apresentados na Figura 5.13 corroboram com os gráficos de efeitos principais (Figura 5.12), permitindo visualizar as áreas onde é possível obter as proporções de resinas epóxi/agente de cura com os maiores e menores valores de módulo de elasticidade. Os gráficos de contorno do módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação por CO₂ versus Aradur 340 e Araldite GY 260 estão apresentados no Apêndice (Figura A.5 e Figura A.7), respectivamente. Para garantir a confiabilidade dos dados gerados para o módulo de elasticidade, os resíduos para cada blenda assim como o coeficiente de determinação (R^2) do modelo preditivo de superfície de resposta, são apresentados na Figura 5.14.

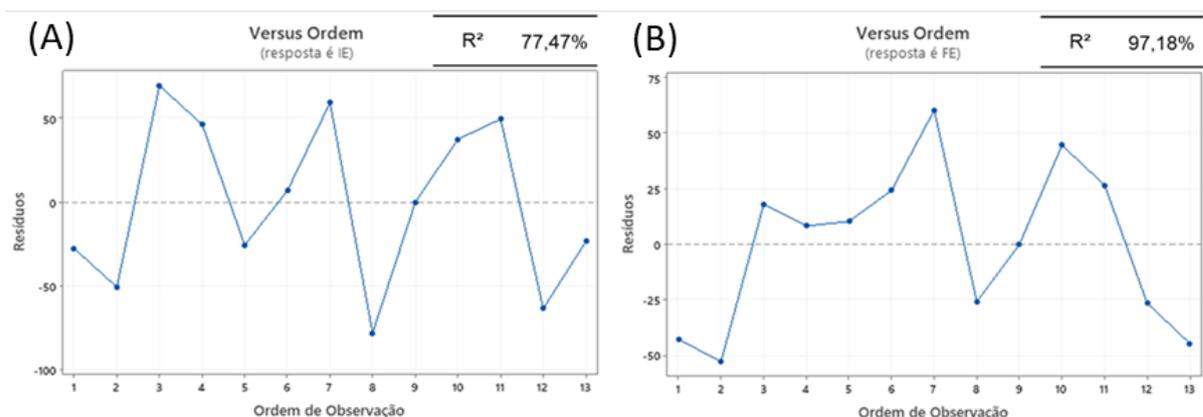


Figura 1.14. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados do módulo de elasticidade (A) inicial e (B) após o ensaio de degradação.

Assim como para os resultados de resistência à compressão, os resíduos gerados por esta análise estão dispersos, sem a ocorrência de estimativas de

coeficientes tendenciosos (erros sistemáticos), além de serem relativamente baixos, considerando que os valores de módulo de elasticidade atingem até 949 MPa, garantido, portanto, a confiabilidade dos resultados da análise. Os resultados de R^2 corroboram com estas informações, demonstrando que o modelo apresenta coeficiente de determinação de 77,47%, para os resultados de módulo de elasticidade iniciais, e de 97,18% para os resultados de módulo de elasticidade após o ensaio de degradação por CO_2 . Outra forma de garantir a confiabilidade do modelo gerado é com o uso da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 5.14 para os resultados de módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação.

Tabela 1.14. Análise de variância dos resultados de módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação.

Análise de Variância- ANOVA								
Fonte	Módulo de elasticidade inicial				Módulo de elasticidade após o ensaio de degradação por CO_2			
	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	5	99847	19969	0,032	5	529405	105881	0
Linear	2	38918	19459	0,051	2	36900	18450	0,014
GY	1	4043	4043	0,356	1	36819	36819	0,005
Aradur	1	34875	34875	0,023	1	80	80	0,854
Quadrado	2	49693	24846	0,03	2	488965	244482	0
GY*GY	1	22850	22850	0,051	1	289148	289148	0
Aradur*Aradur	1	33180	33180	0,025	1	263505	263505	0
Interação com 2 Fatores	1	11236	11236	0,144	1	3540	3540	0,244
GY*Aradur	1	11236	11236	0,144	1	3540	3540	0,244
Erro	7	29044	4149	-	7	15341	2192	-
Total	12	128890	-	-	12	544745	-	-

A partir da análise apresentada na Tabela 5.14, é possível observar que os modelos gerados para os resultados de módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação possuem valor-p (0,032 inicial e 0,00 após o ensaio de degradação) menores que o nível de significância convencional (valor-p < 0,05), ou seja, as variâncias destes modelos atestam a significância e confiabilidade dos modelos. Isto corrobora com os dados da Figura 5.14, determinando que o modelo é confiável. As equações geradas por estes modelos para os resultados de módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação por CO_2 estão apresentadas no Apêndice (Quadro A.1), bem como os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para a resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação, que são apresentados no Apêndice (Figura A.6 e Figura A.8), respectivamente.

Apesar do modelo ser confiável, uma amostra (blenda 7) apresentou observações atípicas após o ensaio de degradação, conforme informações contidas na Tabela 5.15. Para os resultados de módulo de elasticidade inicial, não foram verificadas observações atípicas.

Tabela 1.15. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de módulo de elasticidade após o ensaio de degradação.

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas FE				
Obs.	FE [%]	Ajuste	Resíduo	Motivo
7	391	330,7	60,3	R
R - Resíduo grande				

Na Tabela 5.15 é possível observar (i) o parâmetro FE, que representa o valor do módulo de elasticidade, obtido no ensaio de compressão, (ii) o ajuste, que representa o valor estimado pelo modelo, (iii) o resíduo, calculado através da diferença entre o ajuste e o FE e (iv) o parâmetro (motivo), que informa a razão pela qual a amostra foi diagnosticada como observação atípica. Foi diagnosticado uma observação atípica para a blenda 7, pois esta amostra gerou um resíduo alto com valor ajustado significativamente diferente do valor observado. Apesar deste diagnóstico, este modelo não é invalidado, pois apresentou um R^2 de 97,18% e valor-p baixo ($< 0,05$), demonstrando elevada capacidade preditiva, garantindo que os resíduos foram obtidos sem estimativas tendenciosas (sem presença de erros sistemáticos).

Além dos resultados obtidos no ensaio de compressão, também foram analisados os resultados do teste de inchamento através da RSM. Os principais efeitos da resina Araldite GY 260 (GY) e do Aradur 340 (B) para inchamento das amostras após o ensaio de degradação por CO_2 , são apresentados na Figura 5.15, sendo ΔWS a variação de massa dos corpos de prova.

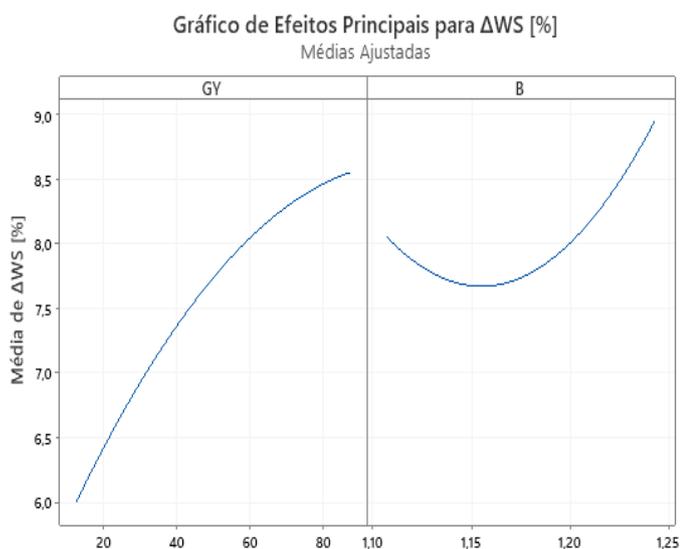


Figura 1.15. Gráfico de efeitos principais de variação de massa após o ensaio de degradação.

A partir da Figura 5.15, é possível observar que os maiores valores de variação de massa estão deslocados para a direita do gráfico de GY, indicando que as blendas com maiores quantidades de Araldite GY 260 apresentam um maior ganho de massa após o ensaio de degradação. Isto pode ser explicado pelo fato da resina Araldite GY 260 ter maior volume de poros, quando comparado com a resina Araldite EPN 1179 (conforme tópico 5.1.3.) ou por ser mais polar (hidrofílica) quando comparada com a resina Araldite EPN 1179, conforme apresentado no Apêndice (Quadro A.2). Em relação ao gráfico do agente de cura, é possível identificar que os maiores valores de variação de massa estão deslocados para as extremidades, com maiores e menores quantidades de Aradur 340, indicando que em concentrações médias de agente de cura (por volta de 115%) há uma menor variação de massa após o ensaio de degradação. Este comportamento pode ser explicado devido a menor presença de materiais livres em proporções médias de agente de cura, ou seja, quando há menores quantidades de Aradur 340, as resinas epóxi não curam totalmente formando materiais livres e, quando há maiores quantidades de Aradur 340, o excesso de agente de cura permanece livre devido a impossibilidade de formar ligações com a resina epóxi em escassez. Tanto o grupo funcional epóxi presente nas resinas (Araldite GY 260 e Araldite EPN 1179), quanto o grupo funcional amina, presente no agente de cura (Aradur 340), são polares, portanto, podem aumentar a absorção de água quando estão em excesso na blenda. Estes comportamentos são demonstrados

nos gráficos de superfície de variação de massa (ΔWS) versus Aradur 340 versus Araldite GY 260 na Figura 5.16.

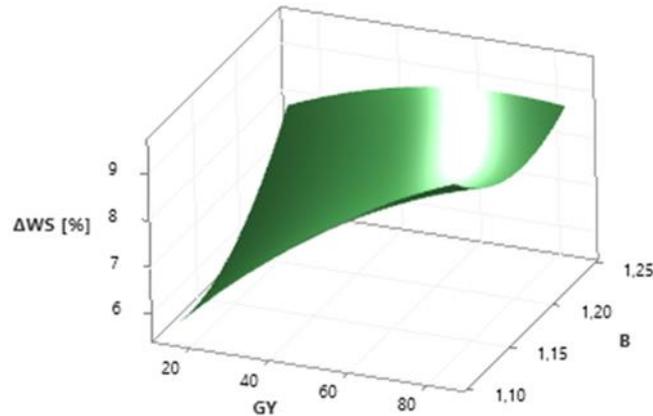


Figura 1.16. Gráfico de superfície de variação de massa após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

Os resultados do gráfico da Figura 5.16 corroboram com o gráfico de efeitos principais (Figura 5.15), sendo possível visualizar as áreas onde é possível obter as proporções de resina epóxi/agente de cura com os maiores e menores valores de variação de massa após o ensaio de degradação por CO_2 . O gráfico de contorno da variação de massa após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260 é apresentado no Apêndice (Figura A.9). Para garantir a confiabilidade dos dados sobre a variação de massa, os resíduos para cada blenda bem como o coeficiente de determinação (R^2) do modelo preditivo de superfície de resposta podem ser observados na Figura 5.17.

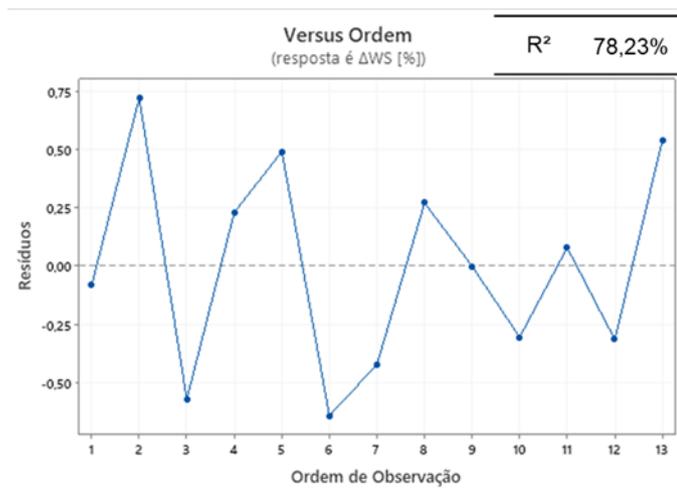


Figura 1.17. Gráfico de resíduos com o coeficiente de determinação dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.

Assim como para os resultados do ensaio de compressão e de módulo de elasticidade, os resíduos gerados por esta análise estão dispersos, sem a ocorrência de estimativas de coeficientes tendenciosos (sem erros sistemáticos), além de serem relativamente baixos, garantido a confiabilidade dos resultados da análise. O resultado de R^2 corrobora com estas informações, demonstrando que o modelo apresenta um coeficiente de determinação de 78,23% para os resultados de variação de massa após o ensaio de degradação. Conforme apresentado anteriormente, na Tabela 5.16, é apresentada a análise de variância (ANOVA) dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação por CO_2 , para garantir a confiabilidade do modelo gerado.

Tabela 1.16. Análise de variância dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.

Análise de Variância - ANOVA				
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	5	8,2911	1,6582	0,028
Linear	2	6,5004	3,2502	0,009
GY	1	5,7896	5,7896	0,004
Aradur	1	0,7108	0,7108	0,185
Quadrado	2	1,2384	0,6192	0,222
GY*GY	1	0,2906	0,2906	0,379
Aradur*Aradur	1	0,8009	0,8009	0,163
Interação com 2 Fatores	1	0,5522	0,5522	0,237
GY*Aradur	1	0,5522	0,5522	0,237
Erro	7	2,3077	0,3297	-
Total	12	10,5987	-	-

A partir da análise de variância, é possível observar que o modelo gerado para os resultados de variação de massa após o ensaio de degradação possui valor-p (0,028) menor que o nível de significância convencionado (valor-p < 0,05), ou seja, a variância deste modelo atesta a significância e confiabilidade do modelo. Isto corrobora com os dados da Figura 5.17, determinando que o modelo é confiável. A equação gerada por este modelo para os resultados de variação de massa após o ensaio de degradação é apresentada no Apêndice (Quadro A.1), além do gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a variação de massa após o ensaio de degradação, apresentado no Apêndice (Figura A.10). Apesar do modelo ser confiável, uma amostra (blenda 2) apresentou observações atípicas para estes resultados, conforme dados da Tabela 5.17.

Tabela 1.17. Diagnósticos para observações atípicas dos resultados de variação de massa após o ensaio de degradação.

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas				
ΔWS				
Obs.	ΔWS [%]	Ajuste	Resíduo	Motivo
2	9,518	8,796	0,722	R
R - Resíduo grande				

Na Tabela 5.17 é possível observar (i) o parâmetro Δ WS, que representa o valor de variação de massa, obtido no ensaio de *swelling*, (ii) o ajuste, que representa o valor estimado pelo modelo, (iii) o resíduo, calculado através da diferença entre o ajuste e o Δ WS e (iv) o parâmetro (motivo), que informa a razão pela qual a amostra foi diagnosticada como observação atípica. Foi diagnosticado uma observação atípica para a blenda 2, assim como no diagnóstico de resistência à compressão após o ensaio de degradação. Esta amostra gerou novamente um resíduo alto, com valor ajustado significativamente diferente do valor observado. Apesar deste diagnóstico, este modelo não é invalidado, pois apresentou um R^2 de 78,23% e valor-p baixo (< 0,05), demonstrando elevada capacidade preditiva, e os resíduos foram obtidos sem estimativas tendenciosas (sem presença de erros sistemáticos).

A partir da análise da metodologia de superfície de resposta para a resistência à compressão, módulo de elasticidade e variação de massa das blendas, foi possível gerar modelos com boa capacidade preditiva e sem erros sistemáticos. Os modelos demonstraram que as blendas com (i) menores quantidades de Araldite GY 260

($\pm 30\%$), conseqüentemente maiores quantidades de Araldite EPN 1179 ($\pm 70\%$) e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 116\%$), apresentam maior resistência à compressão, (ii) médias quantidades de Araldite GY 260 ($\pm 45\%$), conseqüentemente médias quantidades de EPN 1179 ($\pm 55\%$), e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 117\%$), apresentam maior rigidez e (iii) mínimas quantidades de Araldite GY 260 ($\pm 15\%$), conseqüentemente altas quantidades de EPN 1179 ($\pm 85\%$), e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 115\%$), apresentam menor variação de massa após o ensaio de degradação. Vale ressaltar que, os resultados após o ensaio de degradação gerados pelos modelos, apesar de apresentarem comportamento similar às amostras iniciais, apresentam menores resistências à compressão e menor rigidez, com este comportamento mais acentuado para quantidades mínimas e máximas de Araldite GY 260, conseqüentemente similares para a EPN 1179 e de Aradur 340. A seguir, análises multivariadas foram realizadas para a melhor compreensão do comportamento das blendas analisadas em relação a todos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização, tanto para propriedades mecânicas, químicas e análises microestruturais.

5.4. Análise multivariada

Os métodos estatísticos de análise multivariada permitem a visualização e interpretação do conjunto de dados das blendas e das suas variáveis de forma conjunta, facilitando e evidenciando as informações complementares para um melhor entendimento do comportamento das blendas iniciais e após o ensaio de degradação por CO₂. Os métodos utilizados foram (i) análise de correlação (CA), (ii) análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) e (iii) análise de componentes principais (PCA). A Tabela 5.18 apresenta as variáveis utilizadas nas análises, com suas respectivas abreviações e técnicas utilizadas para a obtenção destas variáveis.

Tabela 1.18. Variáveis utilizadas para as análises multivariadas.

Abreviação	Variáveis	Técnica
IQRC [nm]	Rugosidade quadrática inicial do centro	AFM
IQRT [nm]	Rugosidade quadrática inicial da periferia	AFM
IAPD [μm]	Diâmetro médio de poros inicial	MEV + ImageJ
ICS [MPa]	Resistência à compressão inicial	ASTM D695-15
IE [MPa]	Módulo de elasticidade inicial	ASTM D695-15
IPV [%]	Volume de poros inicial	Micro-CT
ITWL [%]	Massa residual gerada pelo ensaio de TGA inicial	TGA
FQRC [nm]	Rugosidade quadrática após o ensaio de degradação do centro	AFM
FQRT [nm]	Rugosidade quadrática após o ensaio de degradação da periferia	AFM
FAPD [μm]	Diâmetro médio de poros após o ensaio de degradação	MEV + ImageJ
FCS [MPa]	Resistência à compressão após o ensaio de degradação	ASTM D695-15
FE [MPa]	Módulo de elasticidade após o ensaio de degradação	ASTM D695-15
FTWL [%]	Massa residual gerada pelo ensaio de TGA após o ensaio de degradação	TGA
ΔWS [%]	Variação de massa	ASTM D570-98

Para as análises multivariadas, foram utilizadas as 14 variáveis descritas na Tabela 5.18 para as 9 composições de blendas de resinas epóxi (blendas 1 a 9). Os resultados destas variáveis foram gerados a partir dos ensaios de AFM, MEV (com a medição dos poros das imagens pelo *software* ImageJ), compressão (seguindo a ASTM D695-15), Micro-CT e TGA.

A análise de correlação possui como objetivo demonstrar o grau de relação linear entre cada par de variáveis (descritas na Tabela 5.18), resinas epóxi (GY 260 e EPN 1179) e agente de cura (Aradur 340). Os valores de correlação, apresentados na matriz de correlação (Figura 5.18), podem variar de -1 a 1. Quando este parâmetro possui um valor negativo (-), indica que a relação entre as variáveis é inversamente proporcional, enquanto valores positivos (+) indicam uma relação diretamente proporcional. Quanto mais próximo de -1 ou +1, maior será a relação linear entre as variáveis. Na Figura 5.18 é possível observar os parâmetros de alta correlação na cor verde (r com valores entre 0,7 e 1), média correlação na cor azul (r com valores entre 0,5 e 0,7) e baixa correlação na cor vermelha (r com valores entre 0 e 0,5).

Variáveis	EPN	GY	Aradur	IQRC	FQRC	IQRT	FQRT	IAPD	FAPD	IPV	ITWL	FTWL	ICS	FCS	IE	FE	ΔWS
EPN																	
GY	-1,00																
Aradur	0,00	0,00															
IQRC	0,38	-0,38	0,28														
FQRC	-0,32	0,32	-0,24	0,24													
IQRT	-0,46	0,46	-0,21	0,10	-0,01												
FQRT	-0,25	0,25	-0,26	0,03	0,82	0,07											
IAPD	-0,19	0,19	-0,04	0,55	0,74	0,05	0,45										
FAPD	-0,65	0,65	-0,11	0,24	0,77	0,35	0,47	0,84									
IPV	-0,64	0,64	0,23	0,01	0,12	0,41	0,15	0,08	0,33								
ITWL	0,30	-0,30	-0,14	-0,07	-0,14	0,05	0,20	0,04	-0,17	-0,54							
FTWL	0,72	-0,72	-0,45	0,18	-0,20	-0,41	-0,34	-0,13	-0,43	-0,62	0,03						
ICS	0,36	-0,36	-0,43	-0,40	-0,42	-0,14	-0,30	-0,38	-0,44	-0,80	0,62	0,53					
FCS	0,75	-0,75	-0,25	0,12	-0,55	-0,08	-0,41	-0,35	-0,63	-0,73	0,57	0,72	0,79				
IE	0,20	-0,20	-0,59	-0,17	0,06	0,01	0,14	0,23	0,08	-0,67	0,78	0,33	0,75	0,53			
FE	0,83	-0,83	-0,04	0,37	-0,41	-0,16	-0,30	0,00	-0,45	-0,66	0,65	0,54	0,53	0,84	0,54		
ΔWS	-0,76	0,76	0,27	-0,22	0,32	0,17	0,20	0,22	0,53	0,79	-0,57	-0,74	-0,74	-0,96	-0,54	-0,79	



Figura 1.18. Matriz de correlação das variáveis.

Vale ressaltar que, as resinas epóxi são inversamente proporcionais (r de correlação com valor de -1), portanto, as variáveis proporcionais a uma resina serão sempre inversamente proporcionais a outra resina, na mesma intensidade. Diante disto, as análises serão realizadas com a resina GY 260 (GY). A partir da Figura 5.18, é possível identificar que as resinas epóxi possuem alta ou média correlação com: (i) a massa residual após o ensaio de degradação ($r_{FTWL\ GY260} = -0,72$), (ii) a resistência à compressão após o ensaio de degradação ($r_{FCS\ GY260} = -0,75$), (iii) o módulo de elasticidade após o ensaio de degradação ($r_{FE\ GY260} = -0,83$), (iv) a variação de massa após o ensaio de degradação ($r_{\Delta WS\ GY260} = 0,76$), (v) a diâmetro médio de poros após o ensaio de degradação ($r_{FAPD\ GY260} = 0,65$) e (vi) o volume de poros inicial ($r_{IPV-GY260} = 0,64$). Destas variáveis, ΔWS ($r = 0,76$), IPV ($r = 0,64$) e FAPD ($r = 0,65$) apresentam relações diretamente proporcionais a resina GY 260, as restantes apresentam relações inversamente proporcionais ($r < 0,00$). Portanto, as blendas que possuem maior quantidade de GY 260, tendem a apresentar: (i) menor massa residual (FTWL), (ii) menor resistência à compressão (FCS), (iii) menor módulo de elasticidade (FE), (iv) maior variação de massa (ΔWS) e (v) maior volume e diâmetro de poros (IPV e FAPD).

A partir da matriz de correlação, também é possível observar que o diâmetro de poros (IFAD e FAPD), assim como o volume de poros (IPV), são inversamente proporcionais à resistência à compressão (ICS e FCS). Portanto, as amostras com maior resistência à compressão tendem a possuir um menor diâmetro e volume de poros. O volume de poros (IPV) das amostras também apresentou médias correlações inversamente proporcionais com: (i) a massa residual (ITWL e FTWL), ou seja, quanto menor o volume de poros, maior será a massa residual após o ensaio de decomposição térmica (por TGA) e (ii) ao módulo de elasticidade (IE e FE), portanto, quanto maior o volume de poros, menor o módulo de elasticidade da amostra.

Em relação a rugosidade das amostras, é possível observar uma alta correlação, diretamente proporcional, entre a rugosidade quadrática após o ensaio de degradação do centro (FQRC) e o diâmetro de poros (IAPD e FAPD), evidenciando que, quanto maior o diâmetro de poros das amostras, maior será a sua rugosidade. Apesar desta variável não ter apresentado tantas correlações até o momento, a rugosidade pode apresentar uma importante correlação com a aderência da blenda

com a superfície do aço nas interfaces de um poço, conforme proposto no item 7: “Propostas de trabalhos futuros”.

Para a resistência à compressão (ICS e FCS), é possível observar que, além deste parâmetro ser inversamente proporcional à resina epóxi GY 260, ao volume (IPV) e ao diâmetro de poros (IAPD e FAPD), esta variável também é diretamente proporcional à massa residual após o ensaio de decomposição térmica (por TGA) (ITWL e FTWL) e ao módulo de elasticidade (IE e FE). Além disso, o módulo de elasticidade (IE e FE) possui tendências similares à resistência à compressão (ICS e FCS), mas, adicionalmente, há uma média correlação, inversamente proporcional ($r = -0,59$), entre o módulo de elasticidade inicial (IE) e a quantidade de agente de cura (Aradur 340).

A variação de massa (ΔWS) das amostras, além de ser diretamente proporcional a quantidade de resina GY 260 ($r = 0,76$), também apresentou alta correlação ($r = 0,79$) com o volume de poros inicial (IPV), massa residual gerada pelo ensaio de TGA (FTWL; $r = -0,74$), resistência à compressão inicial (ICS; $r = -0,74$) e após o ensaio de degradação (FCS; $r = -0,96$) e com o módulo de elasticidade após o ensaio de degradação (FE; $r = -0,79$). Entre estas variáveis, apenas a resina GY 260 e o IPV são diretamente proporcionais com a variação de massa ($r_{\Delta WS} > 0$), o restante é inversamente proporcional ($r_{\Delta WS} < 0$). Portanto, há uma tendência de as amostras absorverem mais água, quando há: (i) mais resina GY 260, (ii) maior o volume de poros, (iii) menor massa residual após o ensaio de degradação, (iv) menor resistência à compressão e/ou (v) menor módulo de elasticidade.

A partir desta análise de correlação, é possível identificar que a adição da resina Araldite EPN 1179 em uma blenda com Araldite GY 260 pode conferir um menor diâmetro e volume de poros, e, conseqüentemente, uma blenda com uma superfície menos rugosa, com menor variação de massa, maior massa residual gerada pelo ensaio de TGA, maior resistência à compressão e maior módulo de elasticidade. Para corroborar com estes dados, e para um melhor entendimento do comportamento de cada blenda (1 a 9) individualmente, são apresentadas nas Figuras 5.19 e 5.20 as análises HCA e a PCA.

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) agrupa as amostras com propriedades similares, portanto, o dendrograma gerado por esta análise (Figura 5.19), organiza as blendas (1 a 9) com maior similaridade conectadas à esquerda da escala de distância relativa e as amostras com menor similaridade conectadas apenas à direita da escala de distância relativa. Vale ressaltar que, quanto maior a distância relativa entre as amostras, mais à direita do gráfico será estabelecido a conexão entre as blendas. As blendas que não foram submetidas ao ensaio de degradação por CO₂ estão denominadas como “I” (iniciais) e as blendas submetidas ao ensaio de degradação estão denominadas como “F” (finais).

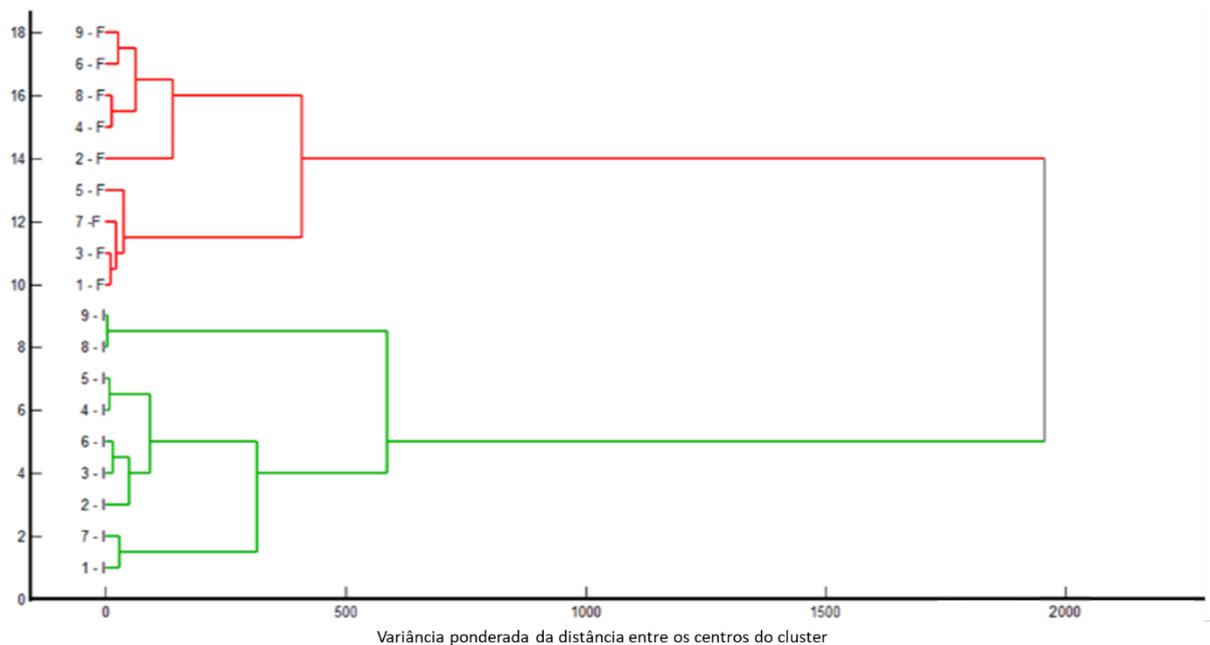


Figura 1.19. Gráfico da análise de agrupamentos hierárquicos das blendas iniciais e após o ensaio de degradação.

A partir da Figura 5.19 é possível observar que há uma grande distinção entre as blendas iniciais (agrupadas na área inferior do gráfico) e as blendas após o ensaio de degradação por CO₂ (agrupadas na área superior do gráfico). Além disso, é possível identificar que as blendas 1, 3, 7 e 5 finais possuem similaridades entre si (formam um *cluster*) e estão localizadas mais próximas as blendas iniciais, ou seja, apresentam propriedades mais próximas às blendas que não foram submetidas ao ensaio de degradação por CO₂. Por outro lado, as amostras 6 e 9 finais, que apresentam similaridade entre si, apresentam propriedades mais distintas das blendas iniciais. Entre as blendas iniciais, é possível identificar as blendas 8 e 9 como

apresentando propriedades mais próximas das blendas expostas ao CO₂ e as blendas 1 e 7 com propriedades mais distintas das blendas expostas ao CO₂. Para uma melhor compreensão do perfil de agrupamento observado, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA).

A partir da análise de PCA, é obtido o gráfico de componentes principais PC 1 versus PC 2, onde é possível identificar as relações de cada blenda com as variáveis consideradas no estudo. O PC 1 se refere ao primeiro componente principal, ou seja, possui um arranjo que melhor representa a distribuição dos dados, que neste caso representa 36,42% da variância explicada do conjunto. Enquanto o PC 2 se refere ao segundo componente principal, representando 23,20% da variância explicada do conjunto. O gráfico de PCA é apresentado na Figura 5.20.

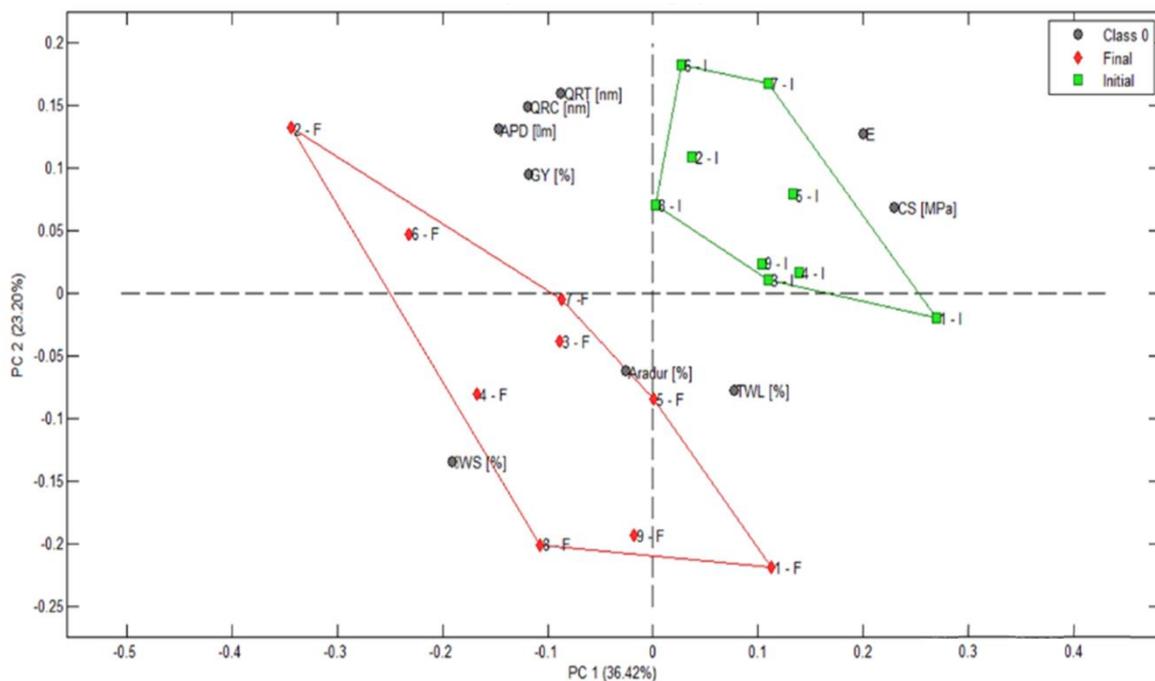


Figura 1.20. Gráfico da análise de componentes principais das blendas iniciais e após o ensaio de degradação.

Assim, como evidenciado no gráfico de HCA (Figura 5.19), é possível observar no gráfico de PCA (Figura 5.20) que há uma grande distinção entre as blendas iniciais e as blendas após o ensaio de degradação por CO₂. Para uma melhor compreensão do comportamento de cada blenda a partir desta análise (PCA), os gráficos de cargas (*loading*), representados na Figura 5.21, são utilizados como auxílio.

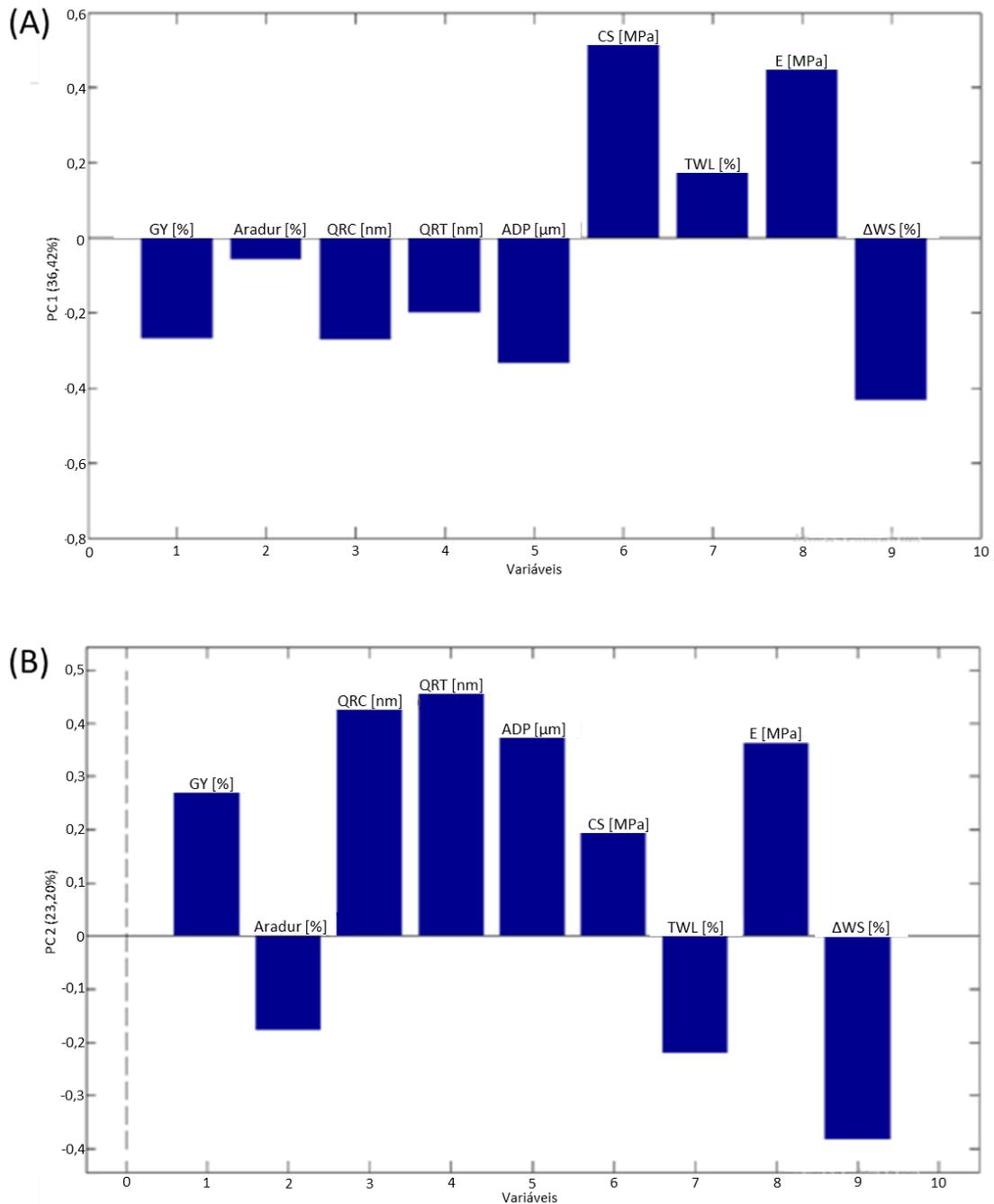


Figura 1.21. Gráficos de cargas da análise de componentes principais (PCA) das blendas iniciais e após o ensaio de degradação para: (A) perfil (scores) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 1 e (B) perfil (scores) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 2.

O gráfico da Figura 5.21A representa a influência das variáveis para o perfil das blendas (scores) ao longo do PC 1, ou seja, o eixo horizontal da Figura 5.20. A partir deste gráfico, é possível correlacionar as blendas e as variáveis à direita do gráfico de PCA (Figura 5.20) com as colunas do eixo positivo (Figura 5.21A). Portanto, todas as blendas iniciais e as blendas 1 e 5 finais apresentam principalmente maior resistência

à compressão (CS) e maior módulo de elasticidade (E). Por outro lado, o restante das blendas após o ensaio de degradação, que estão à esquerda do PC 1 do gráfico de PCA (Figura 5.20), apresentam entre elas: (i) menores propriedades mecânicas (CS e E) e (ii) maior massa por absorção de água (Δ WS). Ainda, a partir do PC 1 pode-se relacionar que as misturas com maior quantidade de GY 260 apresentam como característica: (i) menores propriedades mecânicas (CS e E), (ii) maior variação de massa após o ensaio de degradação (Δ WS), (iii) maior diâmetro de poros (APD), (iv) maior rugosidade (QRC e QRT) e (v) menor massa residual (TWL).

O gráfico da Figura 5.21B representa a influência das variáveis para o perfil das blendas (*scores*) ao longo do PC 2, ou seja, o eixo vertical da Figura 5.20. A partir deste gráfico, é possível identificar que as misturas com maior quantidade de Aradur 340 apresentam como característica: (i) maior ganho de massa (Δ WS), que pode ser explicado pela composição do agente de cura ser base água, portanto sendo hidrofílico e (ii) menores propriedades mecânicas (CS e E). Uma vez que o agente de cura se encontra em excesso, há, como consequência, o menor grau de reticulação do polímero, levando à uma redução nas propriedades mecânicas. Corroborando com a matriz de correlação, observa-se ainda que existe uma relação direta entre a rugosidade (QRC e QRT) e o diâmetro de poros do material (IPV).

Dessa forma, os dados observados até então pelas análises multivariadas complementam os resultados interpretados para cada uma das resinas epóxi puras (GY 100% e EPN 100%). As propriedades mecânicas de resistência à compressão e módulo de elasticidade apresentaram valores próximos para as duas resinas epóxi individuais. Porém, a análise multivariada aponta que em uma blenda com as duas resinas epóxi, a Araldite GY 260 tem a tendência a reduzir estas propriedades mecânicas, enquanto a Araldite EPN 1179 tem a tendência de melhorar a resistência à compressão e o módulo de elasticidade da blenda. Ademais, o restante das características observadas nos resultados das resinas epóxi puras corroboram com as análises multivariadas. Como descrito previamente, a resina GY 100% apresentou maior diâmetro de poros (APD), maior volume de poros (IPV) e menor massa residual após o ensaio de TGA (TWL), quando comparado a resina EPN 100%. Este mesmo comportamento pode ser observado nas análises multivariadas das blendas das resinas, ou seja, em uma blenda com as resinas Araldite GY 260 e Araldite EPN 1179,

o ensaio de degradação por CO₂. Para uma melhor compreensão do perfil de agrupamento observado, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) sem a distinção entre as blendas iniciais e após o ensaio de degradação.

A partir da análise de PCA, sem distinção entre as blendas iniciais e após o ensaio de degradação, foi obtido o gráfico de componentes principais PC 1, que representa 43,14% da variância explicada do conjunto, versus PC 2, que representa 19,57% da variância explicada do conjunto. Este gráfico de PCA é apresentado na Figura 5.23.

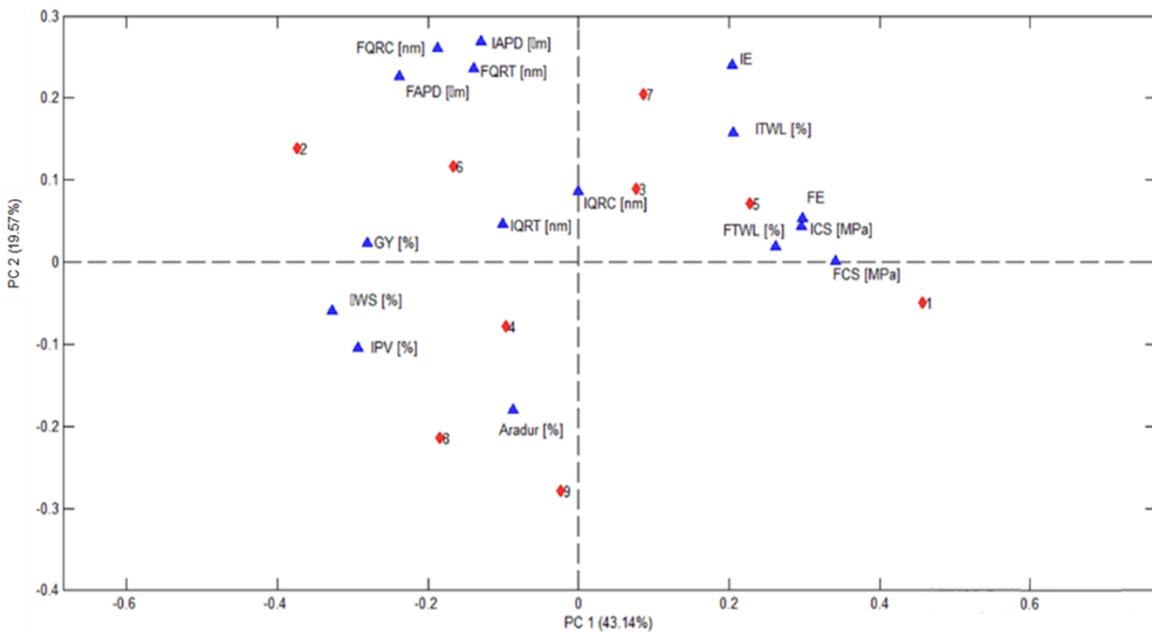


Figura 1.23. Gráfico da análise de componentes principais das blendas.

A partir da Figura 5.23, é possível observar que as blendas 1, 3, 5 e 7 (à direita do gráfico de PCA) estão mais próximas das variáveis que representam: (i) resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação (ICS e FCS), (ii) módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação (IE e FE), e (iii) massa residual gerada pelo ensaio de TGA inicial e após o ensaio de degradação (ITWL e FTWL), corroborando com a análise do gráfico de HCA (Figura 5.22). Para uma melhor compreensão do comportamento de cada blenda a partir desta análise (PCA), os gráficos de cargas (*loadings*), representados na Figura 5.24, são utilizados como auxílio.

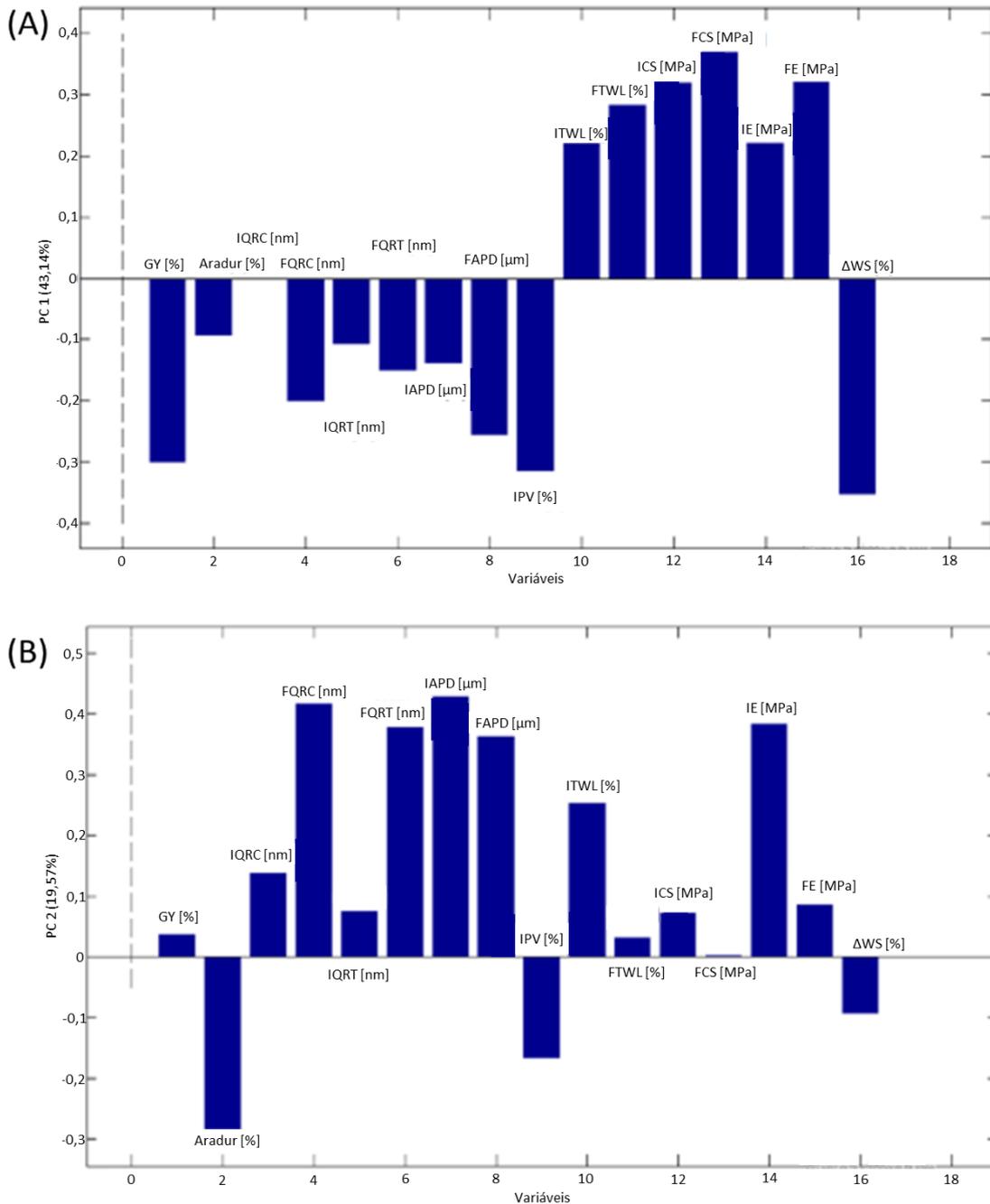


Figura 1.24. Gráficos de cargas complementar da análise de componentes principais das blendas para: (A) perfil (scores) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 1 e (B) perfil (scores) das blendas (1 a 9) ao longo do eixo PC 2.

O gráfico da Figura 5.24A representa a influência das variáveis para o perfil das blendas (scores) ao longo do PC 1, ou seja, o eixo horizontal da Figura 5.23. A partir deste gráfico, é possível correlacionar as blendas e as variáveis a direita do gráfico de PCA (Figura 5.23) com as colunas do eixo positivo do gráfico de cargas (Figura 5.24A). Portanto, as blendas 1, 3, 5 e 7, conforme citado anteriormente, apresentam,

principalmente, (i) maior resistência à compressão inicial e após o ensaio de degradação (ICS e FCS), (ii) maior módulo de elasticidade inicial e após o ensaio de degradação (IE e FE) e (iii) maior massa residual gerada pelo ensaio de TGA inicial e após o ensaio de degradação (ITWL e FTWL). Por outro lado, o restante das blendas (2, 4, 6, 8 e 9), que estão à esquerda do gráfico de PCA (Figura 5.23), apresentam principalmente: (i) maiores quantidade de Araldite GY 260, (ii) menores propriedades mecânicas (ICS, FCS e FE), (iii) maior volume de poros (IPV) e (iii) maior massa por absorção de água (Δ WS).

O gráfico da Figura 5.24B representa a influência das variáveis para o perfil das blendas (*scores*) ao longo do PC 2, ou seja o eixo vertical da Figura 5.23. A partir deste gráfico, em conjunto com as características já observadas para o PC 1 (*scores* e *loadings*), é possível identificar que as misturas com maior quantidade de Aradur 340 apresentam como característica: (i) maior ganho de massa (Δ WS), que pode ser explicado pela composição do agente de cura ser base água, portanto sendo hidrofílico, (ii) maior volume de poros, (iii) menor massa residual gerada pelo ensaio de TGA inicial e após o ensaio de degradação (ITWL e FTWL) e (iv) menores propriedades mecânicas (CS e E). Uma vez que o agente de cura se encontra em excesso, há como consequência o menor grau de reticulação do polímero, levando a menores propriedades mecânicas. Corroborando com a matriz de correlação, observa-se ainda que existe uma relação direta entre a rugosidade (QRC e QRT) e o diâmetro de poros (IAPD e FAPD) do material.

A partir das análises de HCA e PCA das blendas, sem a distinção entre as blendas iniciais e após o ensaio de degradação, foi possível identificar, dentre as blendas testadas e nas condições avaliadas, a blenda 1 como sendo a blenda ótima, seguida da blenda 7, 3 e 5. Estas blendas apresentaram maior resistência mecânica (CS e E), menor variação de massa (Δ WS), menor massa residual gerada pelo ensaio de TGA (TWL) e menor volume (PV) e diâmetro (PD) de poros, dessa forma, apresentando as menores perdas de propriedade após o ensaio de degradação por CO₂. A blenda ótima testada (blenda 1) é composta por 25% de Araldite GY 260, 75% de Araldite EPN 1179 e razão de 1:1,13 de resinas epóxi:Aradur 340. As blendas 3 e 5, assim como a blenda 1, possuem menores quantidades de Araldite GY 260 (25% e 14,74%, respectivamente) e razão de 1:1,22 e 1:1,175 de resinas epóxi:Aradur 340,

respectivamente, enquanto a blenda 7 possui 50% de cada resina epóxi e razão de 1:1,111 de resinas epóxi:Aradur 340. Estas proporções corroboram com todas as análises feitas anteriormente, em que pequenas quantidades de GY 260 podem ser benéficas para as propriedades das blendas (blendas 1, 3 e 5), mas que quantidades intermediárias de GY 260 (50%)/EPN 1179 (50%) podem produzir materiais com boas propriedades (químicas, mecânicas e microestruturais), desde que, o agente de cura (Aradur 340) esteja em quantidade adequada (razão de 1:1,111 da blenda de resinas epóxi:Aradur 340), não sendo adicionado em excesso ou em quantidade insuficiente. Ainda, podem ser avaliadas as proporções de resinas epóxi/agente de cura com proporções intermediárias aos testados, dessa forma, podendo otimizar as propriedades dos materiais de maneira específica, com o objetivo de alcançar o desempenho adequado para cenários específicos, conforme o tópico abaixo.

5.5. Otimização de cenários

Conforme avaliado através das análises multivariadas e da metodologia de superfície de resposta (RSM), diferentes proporções de resinas epóxi e de agente de cura conferem propriedades diversas às blendas. Estas propriedades estão altamente correlacionadas e, portanto, visando uma blenda para a aplicação em operações de reparo e abandono de poços em ambientes ricos em CO₂, foi gerada uma tabela de otimização de cenários (Tabela 5.19). Nesta tabela apenas as variáveis de resistência à compressão após o ensaio de degradação (FCS), o módulo de elasticidade após o ensaio de degradação (FE) e a variação de massa após o ensaio de degradação (Δ WS) foram consideradas. Estas variáveis foram escolhidas pois são as principais propriedades avaliadas que devem ser levadas em consideração para a escolha da proporção de resinas para as aplicações desejadas, ou seja, recuperação ou abandono de poços com exposição do material ao CO₂. O restante das propriedades avaliadas anteriormente foram analisadas para melhor compreensão do comportamento das blendas e para verificar se as blendas são adequadas para a aplicação, ou seja, se não perdem propriedades significativas após expostas à ambientes com elevadas pressões, temperaturas e ricos em CO₂. A Tabela 5.19 apresenta a otimização de todos os cenários possíveis, onde a sigla “máx.” indica valor máximo da variável analisada, a sigla “n.o.” indica que a variável não está sendo considerada para a otimização da proporção das resinas e a sigla “mín.” indica o valor

mínimo para a variável analisada. Esta otimização foi realizada a partir dos modelos de superfície de resposta (RSM), detalhadas no tópico 5.3 e das equações no Apêndice (Quadro A.1).

Tabela 1.19. Otimização de cenários: diferentes proporções de resinas epóxi/agente de cura para a otimização das propriedades de resistência à compressão, módulo de elasticidade e variação de massa após o ensaio de degradação.

FCS [MPa]	FE	ΔWS [%]	GY [%]	EPN [%]	Aradur [%]
máx.	n.o.	n.o.	26,78	73,22	1,153
n.o.	máx.	n.o.	46,07	53,93	1,174
n.o.	n.o.	máx.	85,35	14,65	1,111
n.o.	n.o.	mín.	14,64	85,36	1,120
máx.	máx.	n.o.	44,18	55,82	1,172
máx.	mín.	n.o.	14,64	85,36	1,120
mín.	máx.	n.o.	46,78	53,22	1,226
mín.	mín.	n.o.	85,35	14,65	1,111
n.o.	máx.	máx.	57,50	42,50	1,187
n.o.	máx.	mín.	31,78	68,22	1,164
n.o.	mín.	máx.	85,35	14,65	1,111
n.o.	mín.	mín.	14,64	85,36	1,111
máx.	n.o.	máx.	58,21	41,79	1,190
máx.	n.o.	mín.	14,64	85,36	1,125
mín.	n.o.	máx.	85,35	14,65	1,111
mín.	n.o.	mín.	14,64	85,36	1,235
máx.	máx.	máx.	52,50	47,50	1,181
máx.	máx.	mín.	31,78	68,22	1,164
máx.	mín.	máx.	73,21	26,79	1,225
máx.	mín.	mín.	14,64	85,36	1,120
mín.	máx.	máx.	70,58	29,42	1,148
mín.	máx.	mín.	28,21	71,79	1,213
mín.	mín.	máx.	85,35	14,65	1,111
mín.	mín.	mín.	14,64	85,36	1,235

Não existe uma única blenda ótima para a aplicação em operações de reparo e abandono de poços em ambientes ricos em CO₂. Existem diversos tipos de poços, com diferentes condições, profundidades, problemas etc., portanto, podem necessitar de materiais com diferentes características. Nesse contexto, a Tabela 5.19 apresenta diversas blendas otimizadas para diferentes necessidades e cenários. Por exemplo, para um poço que necessita de um material com elevada resistência mecânica (FCS

máx.), maior rigidez (FE máx.) e menor variação de massa (ΔWS mín.), a blenda ótima dentro do cenário deste trabalho seria composta por 31,78% de Araldite GY 260, 68,22% de Araldite EPN 1179 e com a razão de 1:1,164 de resinas epóxi:Aradur 340. Já para um poço que necessita apenas elevada resistência mecânica, porém as variáveis de rigidez e variação de massa não são tão importantes, a blenda ótima seria composta por 26,78% de Araldite GY 260, 73,22% de Araldite EPN 1179 e com a razão de 1:1,153 de resinas epóxi:Aradur 340.

A partir da Tabela 5.19, é possível avaliar as proporções de resinas epóxi/agente de cura otimizadas, levando em conta diferentes combinações entre as propriedades (FCS, FE e/ou ΔWS), podendo ser utilizada para obtenção de materiais com propriedades personalizadas e obter o desempenho adequado para cenários específicos. Se houver necessidade de complementar o modelo de otimização com outras características, como parâmetros de dilatação térmica, aderência ao aço, permeabilidade, viscosidade e tempo de endurecimento, outros testes devem ser feitos, seguindo o mesmo modelo experimental de superfície de resposta (RSM). Assim, essas variáveis podem ser contempladas no modelo RSM, a fim de serem considerados nos diferentes cenários de otimização e/ou personalização de propriedades químicas, mecânicas e microestruturais.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o desempenho químico e mecânico de blendas de resinas epóxi comerciais para aplicação em operações de abandono e reparo de poços de petróleo em condições de armazenamento geológico de CO₂. Os materiais poliméricos, formulados a partir de blendas de resinas epóxi em diferentes proporções, foram submetidos a ensaios de degradação na temperatura de 65 °C e pressão de 150 bar por 7 dias em meio aquoso saturado com CO₂. A partir da caracterização química, mecânica e microscópica abrangente, foi possível avaliar o desempenho da aplicação de resinas epóxi nas condições de poços expostos à elevadas concentrações de CO₂, enquanto a partir de modelos matemáticos, foram descritas as características do sistema estudado e identificadas as blendas ideais para diferentes aplicações em poços. A partir das caracterizações e análises realizadas, foi possível identificar que:

- As propriedades mecânicas (tensão máxima suportada e módulo de elasticidade) das amostras são modificadas após os ensaios de degradação por CO₂, porém as suas propriedades térmicas não são alteradas significativamente;
- Houve alterações a nível macroscópico (Micro-CT), induzidas pelo contato dos materiais com temperaturas e pressões mais elevadas, indicando a provável causa das alterações das propriedades mecânicas;
- Não foram identificadas alterações a nível microscópico (MEV) ou molecular (FTIR). Portanto, a partir das caracterizações realizadas, foi observado que aparentemente os materiais poliméricos não sofrem degradação química pelo CO₂;

- Algumas blendas formadas pelas duas resinas epóxi (Araldite GY 260 e Araldite EPN 1179) e agente de cura (Aradur 340) apresentaram uma melhora das propriedades mecânicas, quando comparadas com as resinas puras, indicando sinergia entre as resinas;
- As blendas absorvem água após o ensaio de degradação, todavia, não há uma expansão ou retração significativa dos materiais;
- Os modelos obtidos através da análise de RSM indicaram que as blendas com:
 - (i) menores quantidades de Araldite GY 260 ($\pm 30\%$), conseqüentemente maiores quantidades de Araldite EPN 1179 ($\pm 70\%$) e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 116\%$), apresentam maior resistência à compressão;
 - (ii) médias quantidades de Araldite GY 260 ($\pm 45\%$), conseqüentemente médias quantidades de EPN 1179 ($\pm 55\%$) e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 117\%$), apresentam maior rigidez;
 - (iii) mínimas quantidades de Araldite GY 260 ($\pm 15\%$), conseqüentemente altas quantidades de EPN 1179 ($\pm 85\%$) e concentrações médias de Aradur 340 ($\pm 115\%$), apresentam menor variação de massa após o ensaio de degradação por CO₂.
- Em uma blenda com as resinas Araldite GY 260 e Araldite EPN 1179, a primeira resina tende a reduzir as propriedades mecânicas e conferir uma estrutura com maior diâmetro e volume de poros, enquanto a resina Araldite EPN 1179 possui a tendência inversa;
- A partir das análises de HCA e PCA das blendas, foi possível identificar dentre as blendas testadas e nas condições avaliadas, a blenda 1 como sendo a blenda ótima, seguida da blenda 7, 3 e 5;

- Para atender aos diferentes cenários de operações de reparo e abandono de poços em ambientes ricos em CO₂ foram otimizadas as proporções de blendas não testadas em relação as variáveis:
 - (i) resistência à compressão após o ensaio de degradação;
 - (ii) módulo de elasticidade após o ensaio de degradação;
 - (iii) variação de massa após o ensaio de degradação.

- Uma vez que não existe uma única blenda ótima para a aplicação em poços, diversas blendas foram obtidas a partir da otimização por superfície de resposta (RSM).

- Futuramente, se houver necessidade de complementar o modelo de otimização com outras características, como parâmetros de dilatação térmica, aderência ao aço, permeabilidade, viscosidade e tempo de endurecimento, etc., outros testes podem ser feitos, seguindo o mesmo modelo experimental de superfície de resposta (RSM).

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a estrutura interna dos corpos de prova com o uso de um porosímetro/permeâmetro antes e após o ensaio de degradação.
- Avaliar a aderência das blendas de resina epóxi com o tubo de revestimento em condições representativas de poços de petróleo e de armazenamento geológico de CO₂;
- Avaliar as propriedades reológicas das blendas de resina epóxi, com a possível utilização de um diluente reativo;
- Avaliar as propriedades térmicas das blendas de resina epóxi sob pressão, através da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC);
- Avaliar a influência de aditivos na resistência química e mecânica das blendas de resina epóxi;
- Avaliar a degradação das blendas de resina epóxi em tempos maiores de exposição ao CO₂;
- Avaliar o comportamento das blendas de resina epóxi nas mesmas pressões e temperaturas (representativas de poços de petróleo), porém em um ambiente saturado com N₂ para avaliar o efeito do CO₂ isoladamente;
- Ampliar as faixas de pressão e temperatura avaliadas nos ensaios de degradação por CO₂;

- Avaliar a constituição e composição das resinas através da espectroscopia Raman.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARLOTT, M. M. **Cost Analysis of Plug and Abandonment Operations on the Norwegian Continental Shelf**. Tese de doutorado, Norwegian University of Science and Technology, 2016.

ABSHIRE, L. W. *et al.* Offshore permanent well abandonment. **Oilfield Review**, v. 24, n. 1, p. 42–50, 2012.

ALMEIDA, J. **Introdução à indústria do petróleo**. Petrobras–Petróleo Brasileiro SA, 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. **Resolução ANP Nº 46, de 1º.11.2016 - DOU 3.11.2016 – Retificado DOU 7.11.2016**. 2016. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/novembro&item=ranp-46--2016>>.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. **Seminário sobre Aumento do Fator de Recuperação no Brasil**. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/palestra/3657-seminario-sobre-aumento-do-fator-de-recuperacao-no-brasil>>.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. **Acervo de Dados**. Dados de Poços. Tabela de Poços, 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/dados-tecnicos/acervo-de-dados>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

API - American Petroleum Institute. **API 10B-2, Recommended Practice for Testing Well Cements**. Washington, DC: API, 2013.

ASSMANN, B. W. **Estudo de Estratégias de Otimização para Poços de Petróleo**

com Elevação por Bombeio de Cavidades Progressivas. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D7426 - Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining Tg of a Polymer or an Elastomeric Compound. **ASTM Standard, West Conshohocken**, p. 1–4, 2013.

ASTM INTERNATIONAL - ASTM C470 - Standard Specification for Molds for Forming Concrete Test Cylinders Vertically. **ASTM Standard, West Conshohocken**, p. 1–5, 2015a.

ASTM INTERNATIONAL - ASTM D695 - Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. **ASTM Standard, West Conshohocken**, v. i, p. 1–8, 2015b.

ASTM INTERNATIONAL - ASTM E2550 - Standard Test Method for Loss-On-Drying by Thermogravimetry. **ASTM Standard, West Conshohocken**, p. 1–5, 2017.

ASTM INTERNATIONAL - ASTM D570 - Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. **ASTM Standard, West Conshohocken**, p. 1–4, 2018.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 9, p. 953–970, 2000.

BALDISSERA, A. F. *et al.* Epoxy resin-cement paste composite for wellbores: Evaluation of chemical degradation fostered carbon dioxide. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 1065–1079, dez. 2017.

BARCLAY, I. *et al.* The beginning of the end: a review of abandonment and decommissioning practices. **Oilfield review**, v. 13, n. 4, p. 28–41, 2001.

BARLET-GOUEDARD, V. *et al.* A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**,

v. 3, n. 2, p. 206–216, 2009.

BEHARIE, C.; FRANCIS, S.; ØVESTAD, K. H. **Resin: An Alternative Barrier Solution Material**. SPE Bergen One Day Seminar. Society of Petroleum Engineers, 2015. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/173852-MS>>

BLACKFORD, J. C. *et al.* Modelling Dispersion of CO₂ Plumes in Sea Water as an Aid to Monitoring and Understanding Ecological Impact. **Energy Procedia**, v. 37, p. 3379–3386, 2013.

BOSMA, M. G. R.; CORNELISSEN, E. K.; SCHWING, A. **Method for plugging a well with a resin (US 6,802.375 B2)**. United States of America (USA), 2004.

BRONI-BEDIAKO, E. Oil Well Cement Additives: A Review of the Common Types. **Oil & Gas Research**, v. 02, n. 02, p. 1–6, 2016.

CAILLY, B. *et al.* Geological Storage of CO₂: a State-Of-The-Art of Injection Processes and Technologies. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 517–525, 2005.

CÂMARA, G.; ANDRADE, J.; ROCHA, P. Tecnologia de Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono: Panorama Mundial e Situação Brasileira. **Sistemas & Gestão**, v. 6, n. 3, p. 238–253, 2011.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110–115, 2006.

DAHLEM, J. E. *et al.* **Intervention and Abandonment - Riserless Productive Zone Abandonment Using Epoxy Resin**. Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2017. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/27847-MS>>

DALLA VECCHIA, F. *et al.* Wellbore integrity in a saline aquifer: Experimental steel-cement interface degradation under supercritical CO₂ conditions representative of Brazil's Parana basin. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 98, n.

103077, 2020.

DUGUID, A. *et al.* The effect of CO₂ sequestration on oil well cements. *In: Greenhouse Gas Control Technologies* 7, v. 2 - part 2, p. 1997-2001, 2005.

DUGUID, A.; SCHERER, G. W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, n. 3, p. 546–560, 2010.

FREITAS, J. J. DE. **Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a tubos metálicos após ciclagem térmica.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

FURTADO, R.; BARNABÉ, P. DE A.; AZEVEDO, A. B. **Descomissionamento de sistemas offshore de produção de óleo e gás no Brasil.** Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP) 2018.

GHANBARALIZADEH, R.; BOUHENDI, H.; KABIRI, K.; VAFAYAN, M. **A novel method for toughening epoxy resin through CO₂ fixation reaction.** *Journal of CO₂ Utilization* 16 (2016) 225-235.

HUNTSMAN. **Advanced Materials: High Performance Components.** Guia de seleção América do Sul, 2011. Disponível em: <https://www.huntsman.com/advanced_materials/a/OurTechnologies/HighPerformanceComponents>.

IBP, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP). **Diretrizes para Abandono de Poços.** Caderno de boas práticas de E&P, 2017. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/09/IBP_Job249_CBP_EP_Diretrizes_Poco_WEB_5.pdf>.

IEA, International Energy Agency. **Data and statistics.** Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2%20emissions%20emissions>>.

20by%20energy%20source>. Acesso em: 10 jun. 2020.

JONES, P. J. *et al.* **Unconventional Remediation in the Utica Shale Using Advanced Resin Technologies**. SPE Eastern Regional Meeting. Society of Petroleum Engineers, 2013. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/165699-MS>>

KETZER, J. M. M. *et al.* **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO₂**. 1ª Edição. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2016.

KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. **World Petroleum Council: Official Publication**, v. 64, 2010.

KUMAR, M. *et al.* **Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India**. Springer-Verlag, 2006

KUMAR, M. *et al.* **Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview**. Talanta, 123, p. 186-199. 2014.

ROKICKI, G.; LEWANDOWSKI, M. **Epoxy Resins Modified by Carbon Dioxide**. Faculty of Chemistry, Technical University, Poland. Die Angewandte Makromolekulare Chemie 148 (1987) 53-66.

MATANOVIC, D.; CIKES, M.; MOSLAVAC, B. **Sand Control in Well Construction and Operation**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

MATHIASSEN, O. M. **CO₂ as injection gas for enhanced oil recovery and estimation of the potential on the Norwegian continental shelf**. Tese de doutorado, Norwegian University of Science and Technology, 2003.

METZ, B. *et al.* **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland), 2005.

MIRANDA, E. L., *et al.* **Completação De Poços: problemas associados a**

cimentações em poços com elevada razão entre afastamento horizontal e profundidade vertical. Universo do Petróleo e Gás. v.1. n.2, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** New York: John Wiley & Sons. ed. 8, 2013.

MORRIS, K.; DEVILLE, J. P.; JONES, P. **Resin-Based Cement Alternatives for Deepwater Well Construction.** SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. Society of Petroleum Engineers, 2012.

MORTEZAEI, K. *et al.* Potential CO₂ leakage from geological storage sites: advances and challenges. **Environmental Geotechnics**, p. 1–25, 2018.

NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration. **Climate.** Disponível em: <<https://www.noaa.gov/climate>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

PARDESHI, M. *et al.* **Novel Use of Resin Technology for Offshore Pilot Hole Abandonment.** Offshore Technology Conference Asia. Offshore Technology Conference, 2016.

PETROBRAS. **Desenvolvemos tecnologia inédita que reduz emissão de gases que provocam o efeito estufa.** 2015. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/desenvolvemos-tecnologia-inedita-que-reduz-emissao-de-gases-que-provocam-o-efeito-estufa.htm>>.

RAVAGNARI, A. T. F. S. G.; SUSLICK, S. B. Modelo dinâmico de seqüestro geológico de CO₂ em reservatórios de petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 1, p. 39–60, 2008.

RENCHER, A. C. **Methods of multivariate analysis.** John Wiley & Sons, Inc. 2002.

SCHLUMBERGER, D. S. **Integrated milling, underreaming approach streamlines P&A operations in the North Sea.** Offshore, 2017. Disponível em: <<https://www.offshore-mag.com/drilling-completion/article/16756041/integrated->

milling-underreaming-approach-streamlines-pa-operations-in-the-north-sea>.

SCHLUMBERGER. **Secondary Cementing.** Disponível em:
<https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/s/secondary_cementing.aspx>.
Acesso em: 10 jun. 2020a.

SCHLUMBERGER. **Pill.** Disponível em:
<<https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/p/pill.aspx>>. Acesso em: 10 jun.
2020b.

SCHÜTZ, M. *et al.* Chemical degradation of reinforced epoxy-cement composites under CO₂-rich environments. **Polymer Composites**, v. 39, p. E2234-E2244, 2017.

SOLOMON, S. **Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues-Case Study on the Sleipner Gas field in Norway.** Bellona report, 2007.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Petrobras.** Interciência, 2004.

TODOROVIC, J. *et al.* Remediation of Leakage through Annular Cement Using a Polymer Resin: A Laboratory Study. **Energy Procedia**, v. 86, n. 1876, p. 442–449, 2016.

URDANETA, J. A. *et al.* **Novel Gas Shutoff Resin System for Well Abandonment Applications in Colombia: A Case History.** SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers, 2014. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/169400-MS>>

VICENTE PEREZ, M. *et al.* **Epoxy Resin Helps Restore Well Integrity in Offshore Well: Case History.** OTC Brasil. Offshore Technology Conference, 2017. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/28124-MS>>

APÊNDICE A

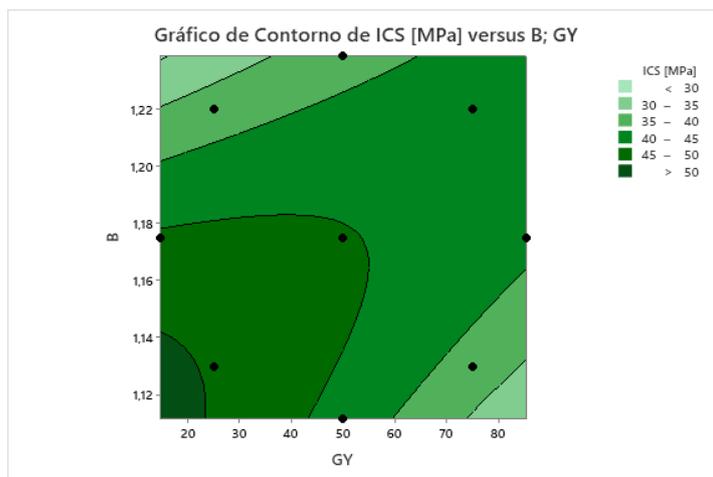


Figura A.1. Gráfico de contorno da resistência à compressão inicial versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

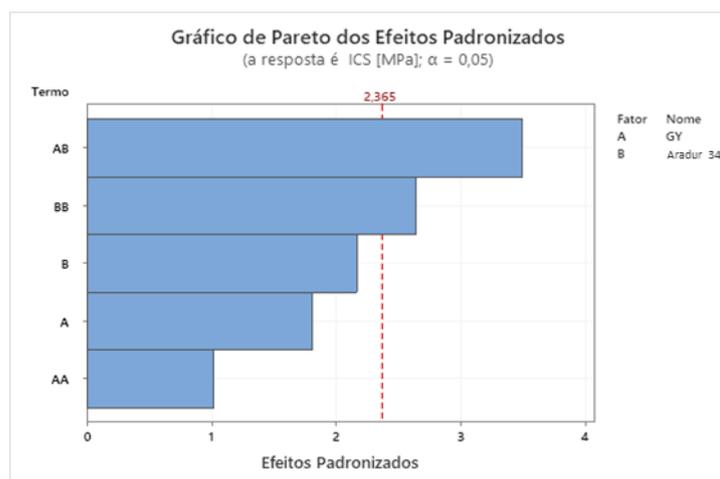


Figura A.2. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resistência à compressão inicial.

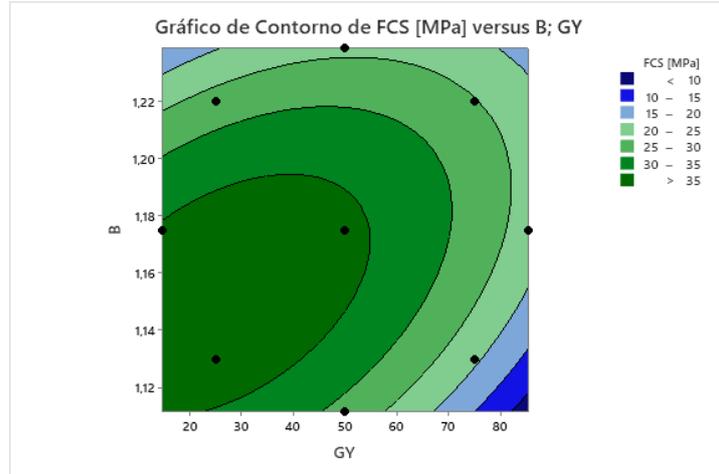


Figura A.3. Gráfico de contorno da resistência à compressão após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

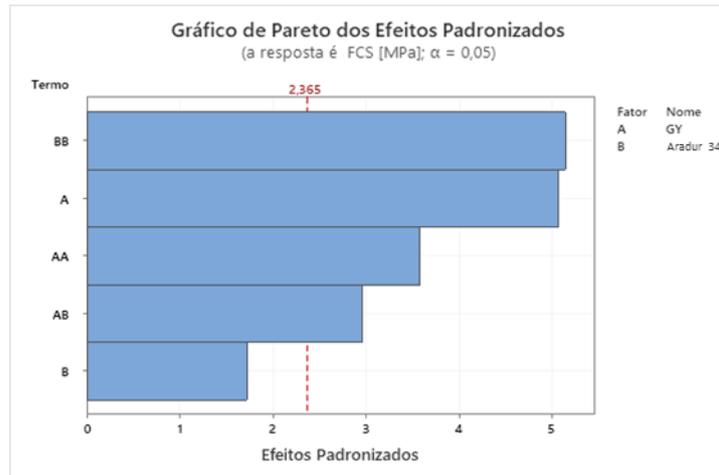


Figura A.4. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resistência à compressão após o ensaio de degradação.

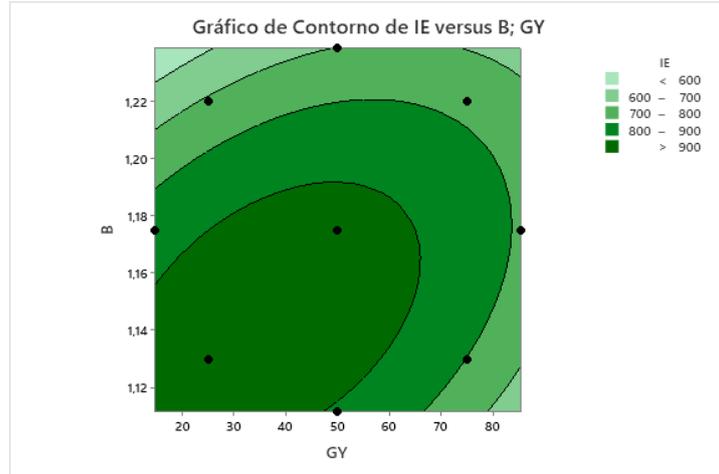


Figura A.5. Gráfico de contorno do módulo de elasticidade inicial versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

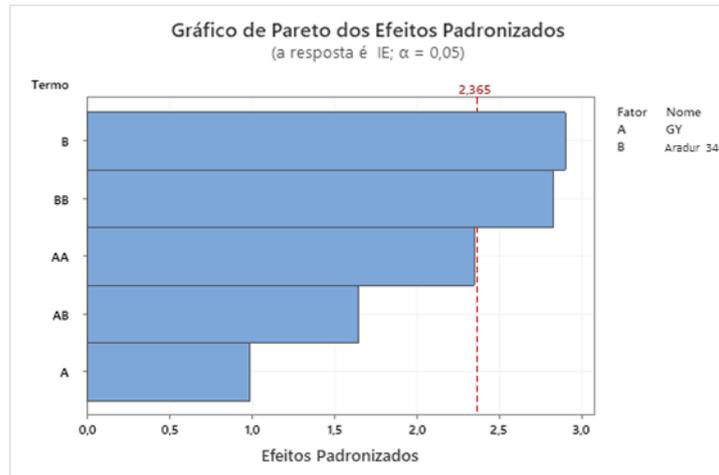


Figura A.6. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o módulo de elasticidade inicial.

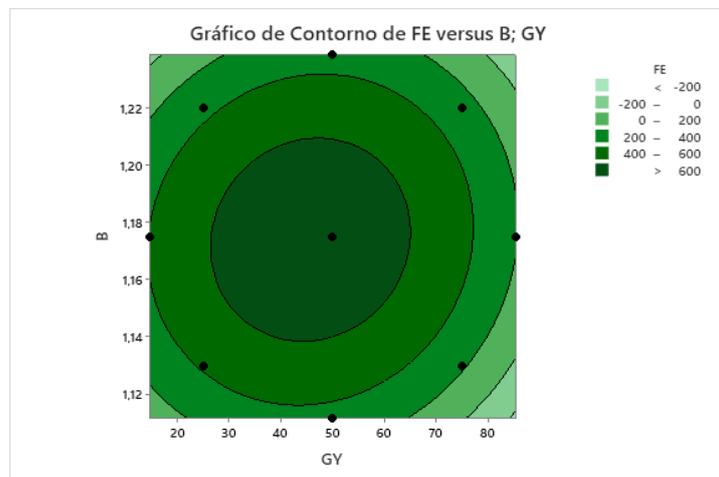


Figura A.7. Gráfico de contorno do módulo de elasticidade após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

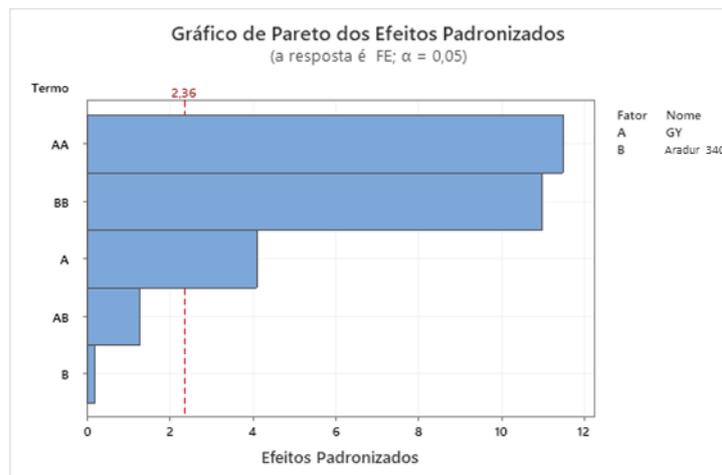


Figura A.8. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o módulo de elasticidade após o ensaio de degradação.

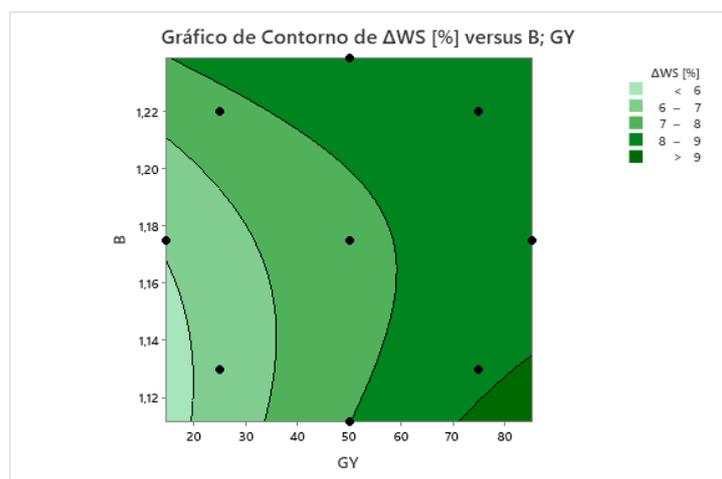


Figura A.9. Gráfico de contorno da variação de massa após o ensaio de degradação versus Aradur 340 e Araldite GY 260.

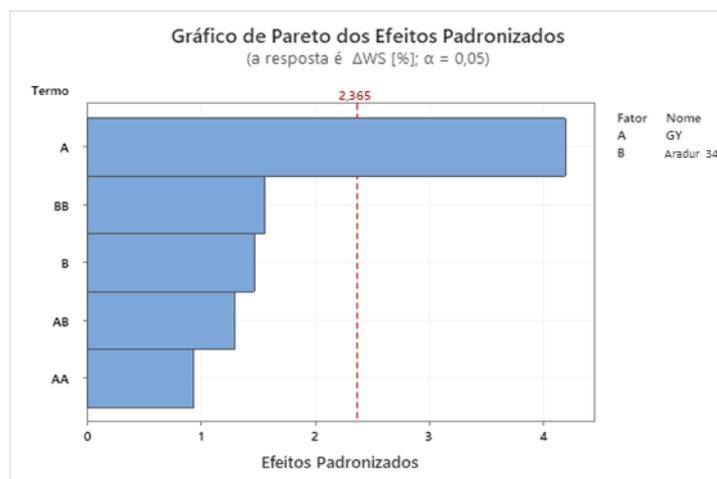


Figura A.10. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a variação de massa após o ensaio de degradação.

Equações da metodologia de superfície de resposta (RSM)	N°
ΔICS [%] = -1347 - 4,35 GY + 2598 Aradur - 0,00150 GY*GY - 1204 Aradur*Aradur + 3,78 GY*Aradur	(1)
ΔFCS [%] = -3099 - 3,55 GY + 5529 Aradur - 0,00550 GY ² - 2438 Aradur ² + 3,33 GY*Aradur	(2)
ΔIE [%] = -41844 - 47,1 GY + 76324 Aradur - 0,0917 GY*GY - 34105 Aradur*Aradur + 47,1 GY*Aradur	(3)
ΔFE [%] = -131021 - 1,2 GY + 224468 Aradur - 0,3262 GY*GY - 96111 Aradur*Aradur + 26,4 GY*Aradur	(4)
ΔWS [%] = 209 + 0,455 GY - 371 Aradur - 0,000327 GY*GY + 168 Aradur*Aradur - 0,330 GY*Aradur	(5)

Quadro A.1. Equações da metodologia de superfície de resposta.

Resina	Araldite EPN 1179	Araldite GY 260
CAS	57609-71-9	1675-54-3
Nome	Novalaca	Bisphenol A diglycidyl ether
logP	3.780±0.447	3.710±0.400
log D	3.78	3.71
Mass Solubility	1.5E-4 g/L	3.1E-3 g/L
Molar Solubility	3.2E-7 mol/L	9.1E-6 mol/L
Molecular Weight	474.54	340.41
Density	1.244±0.06 g/cm ³	1.168±0.06 g/cm ³
Cálculo	Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2020 ACD/Labs)	Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2020 ACD/Labs)

Quadro A.2. Solubilidade das resinas epóxi Araldite EPN 1179 e Araldite GY 260.

APÊNDICE B

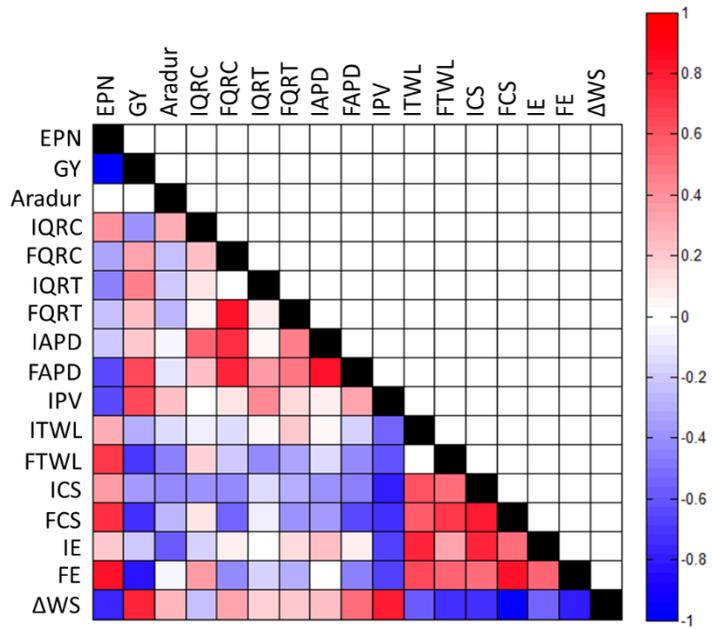


Figura B.1. Matriz da análise de correlação (CA) das variáveis.



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