

PUCRS

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

ROGER BRAUN LEDESMA

**BLENDAS CIMENTÍCEAS COM CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS PARA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO: PROPRIEDADES E RESISTÊNCIA AO ATAQUE DO CO₂ EM
CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

Porto Alegre

2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

Ficha Catalográfica

L473b Ledesma, Roger Braun

Blendas cimentíceas com cinzas volantes e zeólitas para cimentação de poços de petróleo propriedades e resistência ao ataque do co2 em condições de armazenamento geológico de carbono : Blendas cimentíceas com cinzas volantes e zeólitas para cimentação de poços de petróleo propriedades e resistência ao ataque do co2 em condições de armazenamento geológico de carbono / Roger Braun Ledesma. – 2023. 163.

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

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa.

1. Cimento classe G. 2. Carbonatação. 3. Cinzas volantes. 4. Zeólitas 4A LTA. 5. Armazenamento geológico de CO2. I. da Costa, Eleani Maria. II. Título.

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

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**BLENDAS CIMENTÍCEAS COM CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS
PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO: PROPRIEDADES
E RESISTÊNCIA AO ATAQUE DO CO₂ EM CONDIÇÕES DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

ROGER BRAUN LEDESMA

Arquiteto & Urbanista

Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho

Me. em Engenharia e Tecnologia de Materiais

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Dezembro, 2023



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**BLENDAS CIMENTÍCEAS COM CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS
PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO: PROPRIEDADES
E RESISTÊNCIA AO ATAQUE DO CO₂ EM CONDIÇÕES DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

ROGER BRAUN LEDESMA

Arquiteto & Urbanista

Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho

Me. em Engenharia e Tecnologia de Materiais

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

Tese 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Dezembro, 2023

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento”

Platão.

DEDICATÓRIA

É com grande gratidão e amor que dedico este trabalho à memória do meu saudoso pai, Ayr Andrade Ledesma, e à minha querida mãe, Helvetia Braun Ledesma. Ambos foram fontes inestimáveis de apoio e incentivo em minha busca pelo conhecimento ao longo da vida, e sua presença em minha trajetória acadêmica é uma honra e um privilégio que jamais esquecerei. Seu amor, sabedoria e exemplo sempre me inspiraram a seguir em frente e superar desafios, e é com profunda gratidão que expresso meu eterno agradecimento a eles.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a todos os colegas e amigos que me apoiaram nesta pesquisa.

Também quero agradecer minha mãe, Helvetia Braun Ledesma, pelo incentivo constante durante todo o processo deste trabalho.

À minha orientadora, a professora Doutora Eleani Maria da Costa, que sempre foi atenciosa e dedicada comigo.

Ao professor Doutor Marçal R. Pires por me auxiliar na compreensão das zeólitas e pelo apoio dado ao desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Giovanni dos Santos Batista e à Natália Lopes pela inestimável contribuição nas análises das amostras.

E por fim, mas não menos importante, aos professores do curso de doutorado do PGETEMA, que mostraram grande conhecimento em suas áreas de pesquisa e contribuíram significativamente para o sucesso desta pesquisa.

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

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

Muito obrigado a todos!



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

**BLENDAS CIMENTÍCEAS COM CINZAS VOLANTES E
 ZEÓLITAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO:
 PROPRIEDADES E RESISTÊNCIA AO ATAQUE DO CO₂ EM
 CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE
 CARBONO**

CANDIDATO: ROGER BRAUM LEDESMA

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

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

**DR. ABRAHÃO BERNARDO ROHDEN - FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DE
 BLUMENAU**

DRA. FRANCIELE LONGARAY BERNARD - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO 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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	XV
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivos Específicos	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
3.1. Emissões de Dióxido de Carbono (CO₂) e os esforços para a sua mitigação	8
3.2. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)	17
3.3. Solubilidade do CO₂ em Água	19
3.4. Armazenamento Geológico de CO₂	21
3.5. Poços Para Injeção de CO₂.....	24
3.6. Cimentos Portland Empregados na Cimentação de Poços de Petróleo	27
3.7. Adição de Material Pozolânico no Cimento Portland.....	32
3.7.1. Cinzas Volantes Oriundas da Combustão do Carvão.....	37
3.7.2. Zeólitas	40
3.8. Degradação Química em Presença de CO₂ da Pasta de Cimento de Poços de Petróleo	44
3.8.1. Pastas de Cimento com Adição de Cinzas Volantes e Degradação por CO₂.....	49
3.8.2. Pastas de Cimento com Adição de Zeólitas e Degradação por CO₂ ..	54
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	63
4.1. Materiais.....	63

4.1.1. Cimento.....	63
4.1.2. Cinzas Volantes.....	64
4.1.3. Zeólitas	67
4.2. Formulação das Pastas e Preparação dos Corpos de Prova	71
4.2.1. Formulação das Pastas	71
4.2.2. Preparação das Pastas de Cimento	73
4.2.3. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova	74
4.3. Testes de Degradação em Presença de CO ₂ supercrítico	77
4.4. Caracterização das Blendas de Pasta de Cimento Classe G	78
4.4.1. Espalhamento de Cone de Kantro.....	79
4.4.2. Microtomografia de Raios X Computadorizada 3D (MCT).....	80
4.4.3. Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	80
4.4.4. Picnometria a Gás por Nitrogênio	81
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
4.4.6. Difração de Raios X (DRX)	82
4.4.7. Análise Termogravimétrica (TGA)	82
4.4.8. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	83
4.4.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)- ²⁹ Si e ²⁷ Al de Estado Sólido.....	83
4.4.10. Resistência à Compressão	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
5.1. Trabalhabilidade das Pastas Medidas por Espalhamento de Cone de Kantro	87
5.2. Volume total de Vazios, Volume e Tamanho de Poros, e Massa Específica	88
5.3. Profundidade da Camada Carbonatada	93
5.4. Microestrutura	98
5.5. Difração de Raios X (DRX).....	105
5.6. Análise Termogravimétrica (TGA)	108
5.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	110
5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	112
5.9. Resistência à Compressão.....	115
6. CONCLUSÕES.....	118
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	120

8. ANEXO I- TERMOGRAMAS (TGA) DAS PASTAS COM AS PRIMEIRAS DERIVADAS.....	121
9. ANEXO II – DECONVOLUÇÃO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA	125
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Matriz Energética Mundial 2020.....	11
Figura 3.2- Matriz Energética Brasileira 2021	11
Figura 3.3- Concentração de Dióxido de Carbono na atmosfera.	16
Figura 3.4- Temperatura Global da superfície.....	16
Figura 3.5 - Diagrama de fases do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões.....	17
Figura 3.6- Massa específica do CO ₂ em função da temperatura e pressão	19
Figura 3.7- Solubilidade do CO ₂ em água em função da pressão e temperatura, ■ dados experimentais ♦ resultados calculados por modelo termodinâmico.	20
Figura 3.8- Relação da poluição e a acidificação dos oceanos.....	21
Figura 3.9- Formas de armazenamento geológico de Carbono.	23
Figura 3.10- Vista em corte do processo de cimentação de um poço de petróleo.....	25
Figura 3.11- Seção transversal de uma perfuração de poço.....	26
Figura 3.12- Hidratação da pasta de cimento. a) Etringita em pasta de cimento. b) Cristal de Portlandita. c) Silicato de Cálcio Hidratado	30
Figura 3.13- Esquema ilustrativo da cadeia de silicato (cadeia de Dereikette) presente na tobermorita (plano (210))......	30
Figura 3.14 - Efeito da pressão de cura na taxa de fluxo de calor a 25°C (a) e 60°C (b) (cimento Classe G, a/c = 0,44). a/c= água/cimento	32
Figura 3.15- Representação da tobermorita com incorporação de monômeros de silicatos e aluminatos na posição da ponta (P) dos tetraedros da camada do Ca-O, com a indicação da posição de íons monovalentes para a compensação da carga.	33
Figura 3.16- Representação esquemática de uma camada da estrutura da tobermorita.	34
Figura 3.17- Representação esquemática da estrutura dos tipos de gel de C-S-H identificados por 29Si MAS RMN.	34

- Figura 3.18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA- UB) (a e b), que vão desde esféricas (c) a morfologia diferenciada, (d) o carvão não queimado, (e) partículas amorfas que sofreu difusão com outras partículas de cinza, (f) de partículas composto de óxido de ferro magnético, (g) partícula mineral apresentando elevado teor de Ti parcialmente fundidos, (h) quartzo, (i) cluster de partículas de mulita..... 38
- Figura 3.19- Unidade estrutural básica das zeólitas..... 40
- Figura 3.20- Tipos de estruturas das zeólitas..... 41
- Figura 3.21 - Formas possíveis de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimento como um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f)..... 46
- Figura 3.22 - Alterações microestruturais na pasta de cimento Classe G após reações com CO₂. 47
- Figura 3.23 - a) Imagem de microtomografia de uma amostra de cimento classe H com adição de cinza volante após exposição ao CO₂. b) Profundidade da carbonatada em função do tempo de exposição ao CO₂ para a composição de 35:65 de cinza-cimento.. 50
- Figura 3.24 - Resistência à compressão dos cimentos Portland com cinzas volantes antes e após exposição a 1500 psi (10,34 MPa) de CO₂..... 52
- Figura 3.25 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da nano zeólita fresca. 54
- Figura 3.26 - Resistência à compressão da pasta de cimento misturada com diferentes concentrações de nano zeólita fresca a 87°F (27°C) por 12 e 24 horas. 55
- Figura 3.27 – Imagens de MEV da microestrutura de pastas de cimento com zeólita LTA 5A. 59
- Figura 3.28 - Imagens de MEV da microestrutura de pastas de cimento com zeólita LTA 4A. 60
- Figura 3.29 - Resistências à compressão das argamassas misturadas com diferentes teores de (a) zeólita 5A e (b) zeólita 4A. Nota: As curvas conectando as medições são desenhadas apenas para orientação visual. 61

Figura 3.30 - a) Espectros ATR-FTIR de pastas de cimento com e sem zeólitas aos 7 dias e b) especificação das pastas.....	62
Figura 3.31 - Perfis termogravimétricos TGA (a) e conteúdo das fases de Portlandita (CH) e Carbonato (b) de pastas de cimento com e sem zeólitas aos 28 dias.....	62
Figura 4.1- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste trabalho	65
Figura 4.2- Difratoograma das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo. M = mulita; Q = quartzo (SiO ₂); H = hematita.	66
Figura 4.3- Perda de massa obtida por TGA das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo.....	66
Figura 4.4- Espectro de FTIR (obtido por ATR) das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo.....	67
Figura 4.5- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da zeólita 4A do tipo ZSc1.Ap, utilizadas neste trabalho.	68
Figura 4.6- Difratoograma característico da zeólita 4A (ZSc1.Ap) sintetizada.	68
Figura 4.7- Perda de massa obtida por TGA das zeólitas 4A utilizadas neste estudo..	69
Figura 4.8- Espectro de FTIR (obtido por ATR) das zeólitas 4A utilizadas neste estudo..	70
Figura 4.9 - Esquema experimental.	72
Figura 4.10 - Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento.	73
Figura 4.11- Molde em CPVC para confecção dos corpos de prova (a), corpo de prova semiacabado (b) e corpo de prova com dimensões ajustadas (c).	75
Figura 4.12 - Moldes testados para confecção dos corpos de prova.	76
Figura 4.13- Ilustração dos corpos de prova de pasta de cimento distribuídos no vaso de pressão para os testes de degradação em presença de CO ₂ supercrítico.....	77
Figura 4.14- Ilustração do espalhamento da pasta no estado fresco sobre uma base de vidro com escala no teste de cone de Kantro.....	79

- Figura 4.15- Representação da conectividade das unidades de SiO_4 em função da posição da cadeia. (a) Monômero (tetraedro isolado). (b) Dímero (tetraedros em final da cadeia). (c) Exemplo de uma cadeia com tetraedros ramificados no plano.84
- Figura 4.16- Deslocamentos ^{27}Al em aluminatos (q_n ($n\text{Al}$)), aluminosilicatos ($q_3(3\text{Si})$), $q_4(4\text{Si})$ e poliédrons AlO_n denotados por Al (IV), Al (V) e Al (VI). 85
- Figura 5.1 – Trabalhabilidade das pastas e blendas obtidas por teste de espalhamento por cone de Kantro.88
- Figura 5.2- Volume total de vazios determinado por MCT dos corpos de prova de blendas de pasta cimento classe G com zeólitas e cinzas volantes após 7 dias em reator. a) amostra 01 b) amostra 0288
- Figura 5.3- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 5%Z10%CV ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios (destacados na cor preta).89
- Figura 5.4- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 10%Z5%CV ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios.90
- Figura 5.5- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 10%Z ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios.....91
- Figura 5.6 – Volume total de poros determinado por BET.91
- Figura 5.7 – Diâmetro médio dos poros obtidos por BET.....92
- Figura 5.8- Massa específica determinada por picnometria por adsorção de N_2 dos corpos de prova de blendas de pasta cimento com zeólitas e cinzas volantes reagidas.93
- Figura 5.9- Comparativo da carbonatação devido à exposição das pastas à água saturada com CO_2 a 90°C e 15 MPa por 7 e 14 dias. a) Profundidade das camadas carbonatadas referentes às medidas horizontais em 8 pontos. b) Porcentagem carbonatada (corte transversal das imagens de MCT). c) Porcentagem carbonatada (corte horizontal das imagens de MCT)94
- Figura 5.10- a) à f) Imagens de MCT das seções longitudinal e transversal do corpo de prova após imersão em água saturada com CO_2 a 15 MPa e 90°C por 7 e 14 dias.97
- Figura 5.11 – Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das pastas de cimento contendo 10% de zeólita (a) e 10% cinzas volantes (b) após 14 dias no reator.98

- Figura 5.12– Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das blendas de pastas de cimento contendo 5% de zeólitas e 10% de cinzas volantes após exposição ao CO₂..... 99
- Figura 5.13 – Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das blendas de pastas de cimento contendo 10% de zeólitas e 5% de cinzas volantes após exposição ao CO₂..... 100
- Figura 5.14 – Imagens de MEV da seção transversal do núcleo da amostra 10CV-14D. Legenda: 1-Portlandita, 2-Cinzas Volantes, 3- Etringita. 101
- Figura 5.15 – Imagens de MEV da seção transversal do núcleo da amostra 10Z-14D. Legenda: 1-Portlandita, 2-Zona do núcleo totalmente carbonatada..... 102
- Figura 5.16 - Imagens MEV da seção transversal do núcleo das amostras 5Z10CV. Legenda: 1-Portlandita, 2-CaCO₃ (carbonato de cálcio), 3-Cinzas Volantes. 103
- Figura 5.17 – Imagens de MEV da seção transversal das amostras 10Z 5CV. Legenda: 1-Portlandita, 2-CaCO₃..... 104
- Figura 5.18- Difractogramas das pastas de cimento classe G na região do núcleo (não carbonatada). 106
- Figura 5.19- Espectros de DRX das camadas carbonatadas das pastas e blendas de zeólitas e cinzas volantes após 7 e 14 dias de exposição ao CO₂. P= Portlandita, C= Calcita, A= Aragonita, Q= quartzo. 108
- Figura 5.20- Termogramas das pastas e blendas de pasta de cimento classe G com adição de cinzas volante e zeólitas. 109
- Figura 5.21- Espectros de FTIR das pastas e blendas de pasta de cimento classe G com adição de cinzas volante e zeólitas. 110
- Figura 5.22 – Espectros de RMN das pastas e blendas em ²⁹Si..... 113
- Figura 5.23 – Espectros de RMN das pastas e blendas em ²⁷Al..... 115
- Figura 5.24 – Resistência à compressão para as pastas com adições de zeólitas e cinzas volantes de carvão antes e após exposição ao CO₂. 116
- Figura 8.1- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%CV-14D. 121

Figura 8.2- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 5%Z10%CV 7D.	122
Figura 8.3- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 5%Z 10%CV-14D.	122
Figura 8.4- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 5%CV-7D.	123
Figura 8.5- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 5%CV-14D.	123
Figura 8.6- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 14D.	124
Figura 9.1 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 5Z10CV 14D.	125
Figura 9.2 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10Z5CV 14D.	125
Figura 9.3 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10CV 14D.	126
Figura 9.4 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10Z 14D.	126
Figura 9.5 - Deconvolução da pasta de cimento classe G Referência.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Requisitos químicos do cimento classe G.....	28
Tabela 3.2- Composição química das cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA-UB) obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	39
Tabela 3.3 - Resistências à compressão para pasta de cimento com e sem cinzas volantes, sem exposição ao CO ₂ , curados a 43,3°C e pressão atmosférica para diferentes idades	52
Tabela 3.4 - Desenvolvimento da resistência à compressão para as condições de cura ambiente e a vapor.....	54
Tabela 3.5- Resistência à compressão antes e após (80 dias) de exposição das amostras a um ambiente com água saturada com CO ₂ (7 MPa e 100°C). Antes da exposição as amostras foram curadas por 30 dias em um banho de água a 80°C e pressão atmosférica. PC = Cimento Portland. 20,30,40 = Porcentagem de zeólitas. Geopolímero baseado em misturas de cal-escória (L-S) e cal-pozzolana (L-P).....	58
Tabela 4.1 - Composição química do cimento Classe G conforme fornecida pela Lafarge do Brasil S.A. e valores estipulados pela NBR 9831.....	64
Tabela 4.2- Concentrações médias das dos principais constituintes das cinzas volantes (CVs) obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	65
Tabela 4.3 - Composição Química obtida por FRX para a zeólita 4A (ZSc1.Ap).	69
Tabela 4.4- Área específica superficial, tamanho de partícula e tamanho de poros de materiais pozolânicos e do cimento classe G obtidos pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET).....	70
Tabela 4.5- Formulações das pastas e blendas de cimento classe G estudadas.....	72
Tabela 4.6- Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação por CO ₂ supercrítico.....	78
Tabela 5.1- Quantificação dos principais componentes das pastas realizada pelo método de refinamento de Rietveld.....	107
Tabela 5.2 – Bandas de absorção na região do infravermelho característico da pasta de cimento classe G referência e das blendas com cinzas volantes e zeólitas.	111

Tabela 5.3 – Resultados de deconvolução dos picos de RMN das amostras em ^{29}Si .114

Tabela 7.1 Tabela comparativa de desempenho (1° ao 5° lugar) das pastas e
blendas aos 14 dias quanto às propriedades avaliadas..... 119

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EOR	<i>Enhanced Oil recovery</i>
P	Portlandita
CPP	Cimento Portland para Poços Petrolíferos
a/c	Relação entre quantidade de água e cimento
BET	Brunauer Emmett Teller
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
EDS	Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersa
API	<i>American Petroleum Institute</i>
A	Aragonita (CaCO_3)
C	Calcita (CaCO_3)
V	Vaterita (CaCO_3)
Q	Quartzo
ARS	Alta Resistência à Sulfatos
GEE	Gases de Efeito Estufa
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
DOE	<i>US Department of Energy</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
WEO	<i>World Energy Outlook</i>
UNFCCC	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>

RESUMO

LEDESMA, Roger Braun. **BLENDAS CIMENTÍCEAS COM CINZAS VOLANTES E ZEÓLITAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO: PROPRIEDADES E RESISTÊNCIA AO ATAQUE DO CO₂ EM CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO.** Porto Alegre. 2023. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho avaliou o desempenho da pasta de cimento classe G, utilizada na cimentação e tamponamento de poços, em condições de armazenamento geológico de carbono, com substituição de parte do cimento por materiais pozolânicos em diferentes proporções. Os materiais utilizados foram cinzas volantes resultantes da queima de carvão da usina Termelétrica Presidente Médici em Candiota, RS, e zeólitas 4A LTA sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Foram feitas blendas com 5% e 10% de pozalanas em substituição em massa ao cimento. Para avaliar a resistência à carbonatação, as amostras foram imersas em água saturada com CO₂ a 15 MPa de pressão a 90°C por 7 e 14 dias. As propriedades das pastas foram avaliadas por múltiplas técnicas de caracterização, tais como espalhamento de cone de Kantro, MCT, BET, picnometria, MEV, DRX, TGA, FTIR e RMN. O uso somente de zeólitas levou à formação de um maior volume de vazios e perda expressiva de resistência à compressão. Já nas blendas com uso de zeólitas e cinzas volantes, observou-se um aumento no comprimento da cadeia de C-S-H e na resistência à compressão, mas com valores de resistência inferiores à pasta referência. A profundidade de carbonatação das blendas foi similar à da pasta referência, assim como as massas específicas das pastas endurecidas. Nas pastas e blendas com cinzas volantes e zeólitas, a perda de massa da portlandita, obtida por análise termogravimétrica, foi menor que a pasta referência, indicando a atividade pozolânica destes materiais. O uso de blendas de zeólitas e cinzas volantes em substituição parcial ao cimento apresentam vantagens por serem mais sustentáveis que o cimento, uma vez que as cinzas são retiradas de resíduos industrial e as zeólitas utilizadas foram obtidas a partir destas cinzas. Além disso, as cinzas apresentam grande disponibilidade, além de produzir pastas para poços de petróleo para armazenamento de CO₂ com propriedades adequadas.

Palavras-Chaves: Cimento classe G, Carbonatação, Cinzas volantes, Zeólitas 4A LTA, Armazenamento geológico de CO₂, FTIR, RMN.

ABSTRACT

LEDESMA, Roger Braun. **CEMENT BLENDS WITH FLY ASH AND ZEOLITES FOR OIL WELL CEMENTING: PROPERTIES AND RESISTANCE TO CO₂ ATTACK IN CONDITIONS OF GEOLOGICAL CARBON STORAGE**. Porto Alegre. 2023. Doctor Thesis. Graduate Program in Engineering and Materials Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work evaluated the performance of the class G cement paste, used in cementing and plugging wells under geological carbon storage conditions, replacing part of the cement with pozzolanic materials, which were added in different amounts. The pozzolanic materials used in this work were coal fly ash from the Presidente Médici Thermoelectric Plant in Candiota, RS, and the zeolites LTA 4A synthesized from coal fly ash. The blends were prepared with 5% and 10% by weight of pozzolan materials. For the evaluation of resistance to carbonation, the samples were immersed in water saturated with CO₂ at 15 MPa and 90 ° C for 7 and 14 days. The properties of the pastes were evaluated by multiple characterization techniques, such as mini-slump test, MCT, BET, pycnometry, SEM, XRD, TGA, FTIR and NMR. Single use of zeolites was detrimental to paste properties, leading to a significant loss in compressive strength, and conferred a higher volume of voids. The use of zeolites with coal fly ash in the blends led to an increase in the C-S-H main chain length and compressive strength, but still with resistance values lower than the reference paste. The carbonation depth of the blends was comparable to that of the reference paste, as well as the specific masses of the hardened pastes. In pastes and blends with coal fly ash and zeolites, the mass loss of portlandite, determined by thermogravimetric analysis, was lower than the reference paste, indicating the pozzolanic activity of these materials. The use of both zeolite and coal fly ash in replacement for cement has the main advantage of being a more sustainable material once it originated from industrial waste. Furthermore, coal fly ash is highly available, making it possible to develop pastes for oil wells to store CO₂ with appropriate properties.

Keywords: Cement class G, Carbonation, Fly ash, Zeolites 4A LTA, Geological storage of CO₂, FTIR, RMN.

1. INTRODUÇÃO

A emissão de Dióxido de Carbono (CO₂) na atmosfera está aumentando significativamente, contribuindo para o aumento da temperatura média global, sendo um dos principais gases do efeito estufa. Na busca de soluções para esse problema, muitas tecnologias foram mais recentemente desenvolvidas bem como novas soluções têm sido propostas com o objetivo de reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera. Dentre as tecnologias que já vem sendo aplicadas, destaca-se a captura e armazenamento geológico de CO₂ (CCS- *Carbon Capture and Storage*). A tecnologia consiste na captura e separação do CO₂ em fontes emissoras antes de ser liberado na atmosfera. Em seguida, o CO₂ é transportado e injetado em poços de petróleo e gás esgotados ou não, formações salinas profundas, formações basálticas e camadas de carvão (Bachu, 2000; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Connell *et al.*, 2015; Ketzer *et al.*, 2006; Pachaur *et al.*, 2014; Cunha e Santarosa, 2006; Gielen 2003; Gozalpour *et al.*, 2005; Jayasekara *et al.*, 2020; Koytsoumpa *et al.*, 2018; Ampomah *et al.*, 2017; Samara *et al.*, 2019; Bachu, 2000; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Connell *et al.*, 2015; Ketzer *et al.*, 2006; Pachaur *et al.*, 2014). A utilização da prática de CCS permite também a recuperação avançada de óleo e gás de reservatórios, além de possibilitar a extração de metano adsorvido em camadas de carvão, como destacado por Ketzer (2006), trazendo benefícios não só ambientais como também econômicos. No entanto, para alcançar os objetivos esperados com essa tecnologia de mitigação, é necessário estudar mais as técnicas, bem como garantir a integridade dos materiais utilizados na construção desses poços. A pasta de cimento, geralmente usada para isolar a formação rochosa e o tubo de aço, deve garantir a total estanqueidade e integridade da estrutura do poço por longos períodos de tempo para evitar o escape de CO₂ para a atmosfera (Cailly *et al.*, 2005).

Existem vários estudos que confirmam que o cimento utilizado para isolamento em poços de petróleo é suscetível à degradação em ambientes ácidos, como o meio

formado pelo CO₂ em contato com a água das formações geológicas. Essa degradação pode resultar em colapso do poço e vazamentos para a superfície, o que pode representar um risco significativo para o meio ambiente e para a saúde pública. Portanto, é crucial garantir a integridade do cimento utilizado na construção desses poços, a fim de minimizar o risco de impactos adversos. Isso pode envolver o desenvolvimento de novos materiais de cimento mais resistentes a ambientes ácidos, bem como técnicas de monitoramento para detectar precocemente possíveis falhas no isolamento do poço (Barclay *et al.*, 2001; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Dalla Vecchia *et al.*, 2020; Duguid *et al.*, 2004, 2009).

Nos campos de petróleo e gás, as pozolanas, como as cinzas volantes, já são adicionadas ao cimento para minimizar os efeitos da regressão térmica do cimento que ocorre quando a temperatura do poço é superior a 110 °C e para vedação do poço (tampão de cimento) (Bjørge *et al.*, 2019; Jupe *et al.*, 2008; Kutchko *et al.*, 2008; Pernites e Santra, 2016). Além disso, algumas pozolanas, como é o caso das zeólitas, também podem reduzir a densidade da pasta sendo benéfica para aplicação em formações geológicas de baixa pressão de fratura e também para reparos na cimentação de poços de petróleo, devido a sua estrutura ser altamente porosa (Marshdi, 2018). As zeólitas são materiais pozolânicos constituídos por aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos. Sua estrutura apresenta canais e cavidades onde se encontram moléculas de água e cátions trocáveis. Como as zeólitas permitem maior absorção de água, estas evitam a separação da água da mistura (Marshdi, 2018).

Entretanto, existe relativamente um número reduzido de estudos relatando as interações entre CO₂ e cimento com adição de material pozolânico em condições de armazenamento geológico de carbono. Kutchko *et al.* (2009) observaram que, apesar a camada de penetração de CO₂ para cimento com adição de cinzas volantes ser superior quando comparado ao cimento sem adição de pozolana, a alteração das propriedades do cimento foi inexpressiva. Já Zhang e Talman (2014) também estudaram a reação de carbonatação do cimento classe G com material pozolânico, utilizando duas misturas de cimento/cinza volante em solução salina com NaCl 0,5 M a 53°C e 10 MPa, com tempos de reação diferentes. Os resultados dos testes de

degradação indicaram que este material pozolânico pode ser útil no reforço de cimento, melhorando a resistência à degradação por CO₂. Embora existam vários estudos envolvendo a adição de zeólitas em pastas de cimento (Baldino *et al.*, 2014; Broni-bediako *et al.*, 2021; Kocak *et al.*, 2013; Perraki *et al.*, 2010; Poon *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2021; Luo *et al.*, 2023), poucos foram os estudos conduzidos usando cimento para poços de petróleo (Sedić *et al.*, 2015, 2020; Burris e Juenger, 2016; Baig, 2016). Conforme Sedić *et al.*, (2015) as zeólitas podem reagir com o Ca(OH)₂ no cimento para formar produtos de hidratação secundária, reduzindo assim a suscetibilidade do cimento ao ataque de CO₂. No trabalho de Sedić *et al.* (2020) a adição de 20% e 30% de zeólita em misturas de cimento contendo látex e esferas de vidro resultou em aumento da resistência à compressão e redução da porosidade aberta, em comparação com o cimento Portland de referência. Isso se deve a uma reação pozolânica benéfica da zeólita, ao aumento do látex SB e à redução das microesferas de vidro ocas presentes na mistura. No entanto, os valores de permeabilidade aumentaram, indicando que o teor ideal de zeólita não foi alcançado. Contudo, os autores observaram que o uso excessivo de zeólita pode levar a um aumento da porosidade e permeabilidade, levando a um decréscimo na resistência mecânica. Já os geopolímeros à base de cal-escória e cal-pozolana não mostraram propriedades de resistência ao CO₂ e apresentaram menor resistência à compressão, maior porosidade e maior permeabilidade em comparação com o cimento Portland de referência. O processo de carbonatação dos ligantes à base de cimento resultou na formação de CaCO₃, preenchendo a porosidade. A presença de zeólita na matriz do ligante melhorou as propriedades, mas não foi possível quantificar completamente essas melhorias. Os autores concluíram que a adição de zeólita em misturas de cimento pode melhorar as propriedades, desde que seja utilizada em uma quantidade adequada.

Em trabalho prévio realizado pelo autor deste trabalho (Ledesma, 2020), foi avaliado o desempenho do cimento classe G usado na cimentação de poços de petróleo com adição de zeólitas ou cinzas volantes como materiais pozolânicos, em quantidades de 5 e 10% em peso substituindo o cimento. As propriedades das pastas cimentícias e degradação química do cimento por CO₂ foram investigadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e testes de resistência à compressão. A adição de zeólitas levou a uma redução significativa da

resistência à compressão, já a adição de cinzas volantes aumentou a resistência. A profundidade da camada alterada devido à exposição ao CO_2 após 14 dias em geral foi menor para os sistemas cimentícios com zeólitas em comparação com os com cinzas volantes.

O presente estudo tem como objetivo analisar como a adição em conjunto de zeólitas e cinzas volantes, em diferentes proporções, pode influenciar as propriedades e a degradação química da pasta de cimento classe G em ambiente de alta pressão e temperatura contendo CO_2 . A hipótese é que blendas cimentícias com zeólitas e cinzas volantes podem reduzir a densidade da pasta no estado fresco, mantendo as propriedades mecânicas e a durabilidade da pasta de cimento em ambientes ricos em CO_2 . As cinzas volantes utilizadas neste trabalho provêm da queima de carvão de usina termoelétrica e as zeólitas foram sintetizadas a partir destas cinzas. Assim, as blendas cimentícias à base de cinza volante e zeólitas para aplicação em poços de petróleo podem ser uma alternativa ecologicamente mais adequada para substituírem parcialmente o cimento Portland, contribuindo para o abatimento de carbono uma vez que diminuem os possíveis impactos ambientais decorrentes do acúmulo do resíduo industrial de cinzas volantes. Para compreender melhor os efeitos da adição destes materiais pozolânicos, foram utilizadas técnicas avançadas de análises como a ressonância magnética nuclear (RMN) que ainda é pouco utilizada nessa área.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades das blendas de cimento Portland classe G, com substituição de porcentagens do cimento por cinzas volantes, oriundas de resíduos sólidos da queima de carvão, e zeólitas sintetizadas produzidas localmente a partir destas cinzas, antes e após carbonatação em presença de água saturada com CO₂ em alta pressão e alta temperatura. O foco da investigação foi verificar se a substituição parcial do cimento para cimentação de poços para fins de armazenamento geológico de carbono por materiais pozolânicos, oriundos de resíduos sólidos e com propriedades complementares, pode ser uma opção viável para manter ou melhorar a resistência química e conservar a resistência mecânica da pasta de cimento nessas condições, mantendo uma boa trabalhabilidade.

2.1. Objetivos Específicos

- Elaborar pastas e blendas com cimento classe G para poços de petróleo contendo cinzas de carvão e zeólitas LTA, obtidas de resíduos sólidos, em diferentes proporções.
- Avaliar a degradação das pastas e blendas de cimento classe G em ambientes com CO₂, sob uma temperatura de 90°C e pressão de 15 MPa.
- Caracterizar e analisar as mudanças químicas e microestruturais das blendas de pastas de cimento classe G, antes e após o processo de degradação por CO₂, por diferentes técnicas de caracterização.
- Comparar as alterações nas propriedades mecânicas de resistência à compressão antes e após degradação das pastas e blendas com a presença de zeólitas e cinzas volantes.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura que aborda conteúdos e temas cruciais para o desenvolvimento do presente trabalho. Primeiramente, são apresentadas considerações gerais sobre as emissões de CO₂ e propriedades do CO₂ em função da temperatura e pressão. Posteriormente, são apresentados conceitos fundamentais sobre armazenamento geológico de carbono, bem como a importância da integridade da pasta de cimento utilizada na construção de poços para esse fim.

Além disso, são discutidas as potenciais melhorias nas propriedades microestruturais, reológicas e mecânicas que podem ser obtidas pela incorporação de cinzas volantes e zeólitas na mistura da pasta de cimento.

3.1. Emissões de Dióxido de Carbono (CO₂) e os esforços para a sua mitigação

Desde 1750, os níveis de concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera têm aumentado continuamente e atingiram um valor de 416,21 ppm na atmosfera em 2020 e em junho de 2023 está em 423,68 ppm, de acordo com dados da NOAA (2023). Em maio de 2013, as médias diárias de CO₂ na estação de Mauna Loa, no Havaí, ultrapassaram 400 ppm pela primeira vez, registrando-se a maior medição direta de concentração atmosférica de CO₂.

A estação de Mauna Loa é amplamente reconhecida como tendo o maior registro de medições diretas de concentração atmosférica de CO₂.

A colaboração de todos os países e regiões do mundo é necessária para alcançar um desenvolvimento sustentável da sociedade. A emissão antropogênica de CO₂ pelas indústrias é comprovadamente uma das principais causas do aquecimento

global (Baral *et al.*, 2015). Dados do *Global Carbon Project* (GCP, 2022) mostram que as emissões globais de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis atingiram 36,4 Gt em 2021, muito acima da capacidade natural anual de sequestro de carbono da Terra (21 Gt). As emissões relacionadas ao uso de energia aumentaram 2% em 2020, em comparação com 2019, como resultado da recuperação econômica pós-COVID-19 (Daneshvar *et al.*, 2022).

Para combater o aquecimento global, países ao redor do mundo assinaram o Acordo de Paris com o objetivo de alcançar a neutralidade climática até meados deste século. Na recente Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP27) no Egito, o mundo decidiu investir trilhões de dólares por ano para estabelecer uma economia global de baixo carbono. De acordo com a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima em 2022, mais de 190 partes aderiram ao Acordo de Paris e apresentaram suas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDCs).

Mais de 120 países e regiões estabeleceram metas de proteção climática de "zero líquido" ou "neutralidade de carbono" e declararam que farão todos os esforços possíveis para alcançar o equilíbrio entre as emissões de carbono e os sumidouros nos próximos 10 a 50 anos, de acordo com as estatísticas da *Energy & Climate Intelligence Unit*.

A 27ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP27) ocorrida em novembro de 2022, concluiu um acordo histórico para a criação de um novo fundo, no qual os países responsáveis por altas emissões de carbono irão compensar os países vulneráveis que sofrem com os impactos climáticos. "A criação do fundo de perdas e danos é um primeiro passo importante. É um momento crucial no movimento global de justiça climática", afirmou a negociadora da COP27 sobre perdas e danos para o estado insular de Palau, Dra. Siobhan McDonnell. Harjeet Singh, chefe de estratégia global da *Climate Action Network International*, concordou: "A COP27, de muitas maneiras, foi um ponto de virada no tratamento das consequências das mudanças climáticas".

Esta conquista oportuna foi alcançada em um ano de extremos climáticos

implacáveis, desde enchentes no Paquistão até secas no Chifre da África. (Planetary Health, vol 7, janeiro, 2023).

A COP27 abordou as consequências das mudanças climáticas, mas teve menos sucesso em tratar as causas, que são a queima de combustíveis fósseis e a destruição da natureza. A declaração final da cúpula não conseguiu fortalecer o Pacto Climático de Glasgow da COP26, que incluiu, pela primeira vez, um compromisso de "reduzir gradualmente o carvão não capturado", com a decisão de reduzir gradualmente todos os combustíveis fósseis.

Além disso, não foi possível entregar um programa de mitigação mais ambicioso. Alok Sharma, presidente da COP26, disse em suas observações finais na COP27: *"Este não é um momento para celebração sem reservas. Aqueles de nós que vieram ao Egito para manter os 1,5 graus vivos e respeitar o que todos concordamos em Glasgow tivemos que lutar implacavelmente para manter a linha. Eu disse em Glasgow que o pulso de 1,5 graus está fraco. Infelizmente, ele continua sob cuidados intensivos"*. (Planetary Health, vol 7, janeiro, 2023).

Apesar das fontes de energia renováveis, como solar, eólica e geotérmica, representarem um grande potencial para o mundo, juntas, correspondem a apenas 2,5% da matriz energética global, sendo classificadas como "Outros" na Figura 3.1. No entanto, quando se soma a participação da energia hidráulica e da biomassa, o total de energias renováveis alcança aproximadamente 15%. (Empresa de Pesquisa Energética. Clima e Energia, abril de 2023).

Já a matriz energética do Brasil apresenta uma realidade diferente da mundial. Aqui, se utiliza mais fontes de energia renováveis do que em outros países, conforme mostra a Figura 3.2. Somando-se a produção de lenha e carvão vegetal, energia hidráulica, derivados de cana-de-açúcar e outras fontes renováveis, elas totalizam 44,8% da matriz energética, representando quase metade da nossa produção de energia (Empresa de Pesquisa Energética. Clima e Energia, abril de 2023).

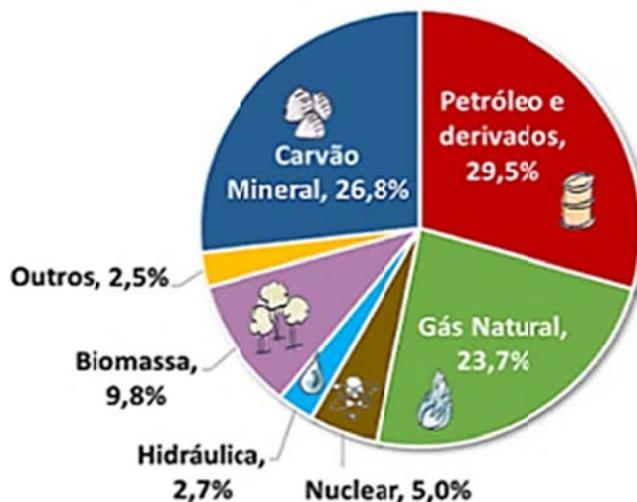


Figura 3.1- Matriz Energética Mundial 2020. Fonte: (IEA, 2022).

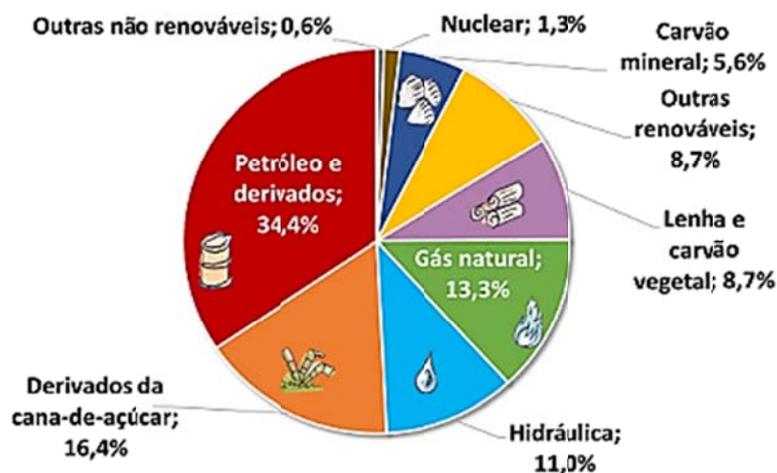


Figura 3.2- Matriz Energética Brasileira 2021. Fonte: (IEA, 2022).

No Brasil, o setor energético não é o principal emissor de gases de efeito estufa (GEE). Além disso, nossa Matriz energética e, principalmente, a Matriz elétrica, têm uma maior participação de energias renováveis e com zero emissão de carbono em comparação com as matrizes energéticas mundiais. Para manter a alta proporção de fontes renováveis na Matriz elétrica brasileira, as fontes eólica e solar têm aumentado sua contribuição na geração de energia elétrica do país. No entanto, devido à variação na disponibilidade de vento e sol, a eletricidade gerada por essas fontes também varia,

o que torna as termelétricas importantes para garantir a estabilidade do sistema elétrico, uma vez que podem ser acionadas de forma mais imediata. (Empresa de Pesquisa Energética. Clima e Energia, abril de 2023).

O setor de transportes representa um dos maiores desafios para a redução das emissões de GEE no Brasil, visto que ainda é muito dependente de combustíveis fósseis. Para enfrentar esse desafio, uma das iniciativas é o incentivo ao uso de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, e a implementação do programa RenovaBio.

Outra possibilidade é a adoção de veículos elétricos, como o ônibus elétrico, que não emitem GEE durante o seu funcionamento. Além disso, o governo brasileiro está desenvolvendo o programa Combustível do Futuro, que tem como objetivo promover o uso de combustíveis sustentáveis e de baixa intensidade de carbono. Nos últimos anos, também houve avanços significativos em eficiência energética nos setores de transporte e industrial, contribuindo para a redução das emissões de GEE (Empresa de Pesquisa Energética, 2023).

Atualmente, há um aumento no uso de tecnologias digitais e Inteligência Artificial (IA), como modelos de Aprendizado de Máquina (AM) que utilizam dados para otimizar o desempenho de sistemas em praticamente todos os setores de atividade, inclusive modelos de AM para otimizar soluções relacionadas à captura de CO₂ da atmosfera ou redução de emissões de CO₂ de atividades humanas. Entretanto, por outro lado, o uso de modelos de IA está resultando em um aumento no consumo de energia, que também gera problemas ambientais (em termos de emissões de CO₂) que são menos estudados na literatura.

Isso levanta a nova questão de uma estimativa mais realista da pegada de carbono (emissões de CO₂ em particular) de modelos de IA em geral e, em particular, modelos de IA destinados a reduzir as emissões de CO₂. Dessa forma, Delanoé *et al.* (2023), para um modelo de IA nesse último contexto, propuseram um método para quantificar tanto seus impactos negativos (quantidade de emissões de CO₂ emitidas pelo treinamento e uso do modelo) quanto seus impactos positivos (quantidade de emissões de CO₂ economizadas quando o modelo é utilizado).

O método foi avaliado com três modelos de IA de ponta: (i) um modelo de rede neural artificial para gerenciar a demanda de energia de residências brasileiras, (ii) um sistema de inferência neuro-fuzzy adaptativo para previsão de energia fotovoltaica na Tunísia, (iii) e um modelo de regressão Bayesiana para o problema de roteamento de veículos elétricos na Suécia e Luxemburgo. Os resultados indicaram que, quando apenas os impactos positivos são considerados, a redução de CO₂ emitido devido ao uso dos modelos é significativa, mas varia de acordo com o contexto (34%, 73% e 9%, respectivamente). No entanto, ao se levar em conta tanto os impactos positivos quanto os negativos, os impactos negativos às vezes superam os positivos (no primeiro e no terceiro modelo) para um uso nominal (1 usuário) (Delanoe *et al.*, 2023).

No entanto, o saldo se torna altamente positivo novamente quando esses dois projetos são escalados (projeções realistas com muitos usuários). O segundo modelo não pode ser ampliado, mas o saldo permanece positivo, mesmo que os ganhos sejam muito menores. Mais geralmente, as métricas de redução de emissões de CO₂ fornecidas pelos métodos deles podem ser usadas como novas métricas para comparar a eficiência de modelos de IA (para reduzir emissões de CO₂) além das métricas de avaliação tradicionais de ML baseadas na capacidade de previsão (Delanoe *et al.*, 2023).

A China se tornou o maior consumidor de energia e emissor de dióxido de carbono (CO₂) do mundo, superando os Estados Unidos mais cedo do que o previsto (Gregg *et al.*, 2008; Boden *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2013). O sistema energético chinês é dominado pelo petróleo e carvão, sendo este último a principal fonte de CO₂ devido à produção e uso de energia fóssil. Nas últimas quatro décadas, a economia chinesa cresceu rapidamente, e o consumo total de energia aumentou de 1,47 bilhões de toneladas métricas de carvão equivalente (tce) em 2000 para 5,24 bilhões de tce em 2021. O governo chinês tem tomado diversas medidas para reduzir as emissões de CO₂. Em 2015, ocorreu uma queda ligeira nas emissões globais de CO₂ pela primeira vez, e uma das principais razões para isso foi a diminuição do consumo de carvão na China (Le Quéré *et al.*, 2015; Miao *et al.*, 2022).

Miao *et al.* (2022) teve como objetivo recalcular as emissões de dióxido de

carbono (CO₂) das cidades chinesas no período de 2011 a 2020. Para tanto, foi utilizado o modelo SPNN-GNNWR, combinado com múltiplos fatores, com o intuito de reduzir a incerteza nas estimativas de emissões. O modelo apresentou excelentes previsões, com um coeficiente de determinação (R²) de 0,925 e R² de validação cruzada de 0,822. Os resultados indicaram que as emissões totais de CO₂ na China, calculadas pelo modelo, estão próximas das apontadas por outras autoridades mundiais, com um aumento de 9,122 bilhões de toneladas em 2011 para 9,912 bilhões de toneladas em 2020. A cidade com o maior aumento nas emissões de CO₂ é Tianjin, enquanto Pequim registra a maior diminuição. O estudo também evidencia as diferenças regionais nas emissões de CO₂ no território chinês, incluindo as emissões, a intensidade de emissão e as emissões per capita (Miao *et al.*, 2022).

Estudos anteriores calcularam as emissões de CO₂ diretamente a partir do consumo de energia e fatores de emissão, mas ignoraram fatores importantes que podem afetar as emissões de carbono, resultando em grandes erros entre as estimativas e as emissões reais. Além disso, esses estudos se concentraram principalmente em escalas nacionais ou provinciais, sem estimativas precisas em escalas menores. Por isso, a tendência atual é estudar em escalas cada vez menores.

Na China, as metas de redução de emissões de CO₂ são atribuídas a todos os níveis de administração, o que torna importante o desenvolvimento de um inventário regional preciso e atualizado das emissões de CO₂. O presente estudo concentrou-se nas emissões de CO₂ das cidades de nível de prefeitura e municípios diretamente sob o governo central chinês, durante o período de 2011 a 2020, utilizando os dados mais recentes disponíveis em 2020. O período do estudo corresponde aos dois planos quinquenais desenvolvidos pela China, o que possibilita a análise da relação entre o desenvolvimento do país e a redução das emissões. Para analisar essa relação, foi utilizada a Análise de Relação Gray (GRA) para construir uma relação de ponderação entre as emissões de CO₂ e cada fator influenciador. Em seguida, foram combinados os modelos de Rede Neural de Proximidade Espacial (SPNN) e Regressão Ponderada de Rede Neural Geográfica (GNNWR) para estimar as emissões de CO₂ de cada cidade. As estimativas obtidas ajudam a reduzir a incerteza nas emissões de CO₂ no nível das cidades chinesas e apresentam as características específicas de cada uma, o

que é fundamental para o controle das emissões e a reforma da estrutura energética do país (Miao *et al.*, 2022).

A China se comprometeu como parte de sua adesão ao Acordo de Paris, a atingir o pico das emissões de dióxido de carbono (CO₂) em torno de 2030, esforçando-se para alcançá-lo mais cedo, e a aumentar a parcela de energia primária não fóssil para 20% até 2030. No entanto, até o final de 2017, a China já havia emitido 28% das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia, sendo que 76% delas eram provenientes do uso do carvão. Em vista disso, foi realizado um projeto de pesquisa conjunto de três anos, concluído em setembro de 2016, que se concentrou em como a China poderia reinventar sua economia de energia de forma econômica, mantendo-se comprometida com suas metas ambientais (Zhou *et al.*, 2019).

A análise constatou que, se a China adotar de forma agressiva todas as tecnologias de eficiência energética e redução de emissões de CO₂ com custo-efetividade, enquanto também se afasta agressivamente dos combustíveis fósseis em direção a recursos renováveis e outros recursos não fósseis, é possível não apenas cumprir suas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) para o Acordo de Paris, mas também reduzir suas emissões de CO₂ em 2050 para um nível que seja 42% abaixo das emissões de CO₂ do país em 2010 (Zhou *et al.*, 2019).

Entre abril de 2019 e abril de 2020 teve-se um acréscimo de 2,88 ppm. Apesar do tráfego aéreo e veicular, assim como a atividade industrial terem diminuído na maior parte do mundo em 2020, não foi o caso da eletricidade: de acordo com o Panorama Energético Mundial 2019, 64% das fontes globais de energia elétrica provém de combustíveis fósseis (carvão: 38%, gás: 23%, petróleo: 3%). Os sistemas de aquecimento estão funcionando como antes do COVID-19 e nenhuma das questões fundamentais mudou – como a busca por energia renovável, o uso de transporte público e o fim do desmatamento. As Figuras 3.3 e 3.4 mostram esses dados.

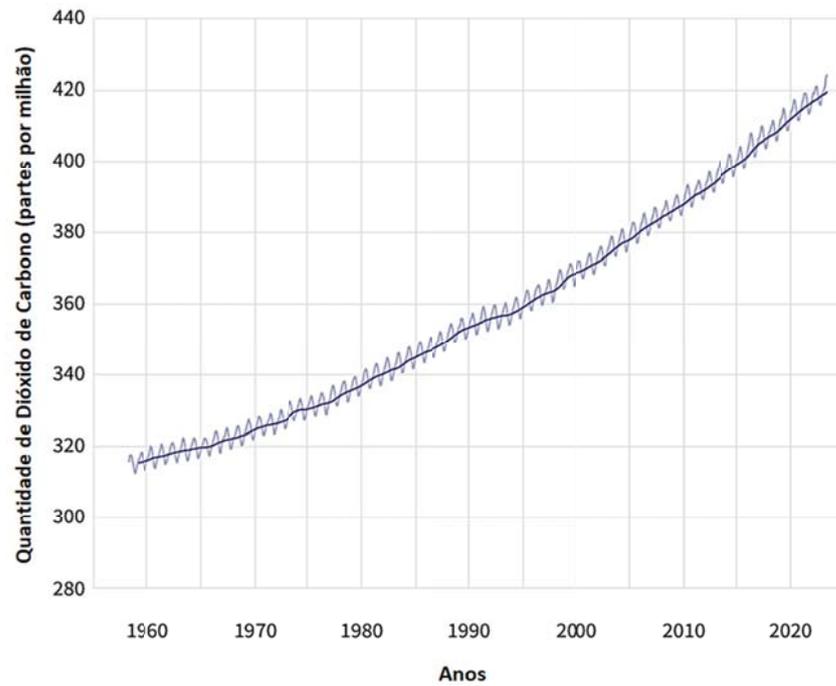


Figura 3.3- Concentração de Dióxido de Carbono na atmosfera. Fonte: Adaptado de <https://www.climate.gov/media/15284>.

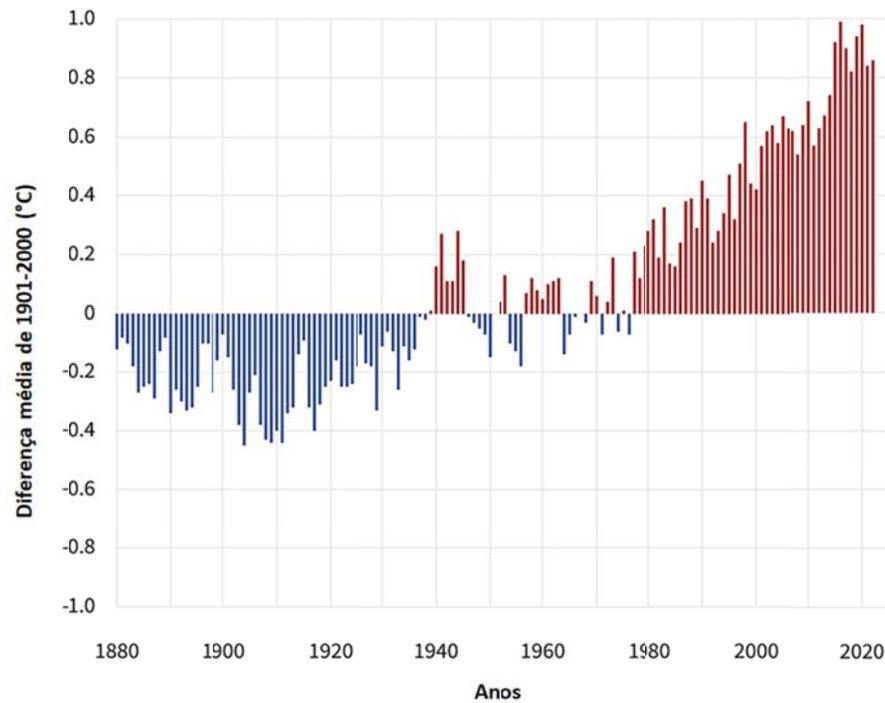


Figura 3.4- Temperatura Global da superfície. Fonte: Adaptado de <https://www.climate.gov/media/15021>.

3.2. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)

Conforme mencionado anteriormente, um dos principais gases de efeito estufa é o dióxido de carbono (CO₂), que atualmente apresenta uma concentração de 423,68 ppm na atmosfera (NOA, junho de 2023). Embora seja necessário para o ecossistema terrestre, o aumento da concentração de CO₂ é danoso devido à queima de combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica e outras atividades industriais, que têm contribuído significativamente para o aumento da concentração desse gás na atmosfera. Essa concentração elevada pode ter impactos negativos sobre a saúde humana e dos ecossistemas, além de contribuir para o aquecimento global e as mudanças climáticas. É importante, portanto, buscar soluções para mitigar a emissão de CO₂ e reduzir sua concentração na atmosfera (NOAA, 2022).

A Figura 3.5 ilustra como o estado físico do CO₂ é influenciado pela pressão e temperatura. Nas condições normais de temperatura e pressão, o CO₂ é encontrado no estado gasoso. É importante destacar que a mudança de estado físico do CO₂ tem implicações relevantes em diversos processos, incluindo o armazenamento geológico de carbono. Portanto, é fundamental entender como as condições de pressão e temperatura, afetam o comportamento do CO₂.

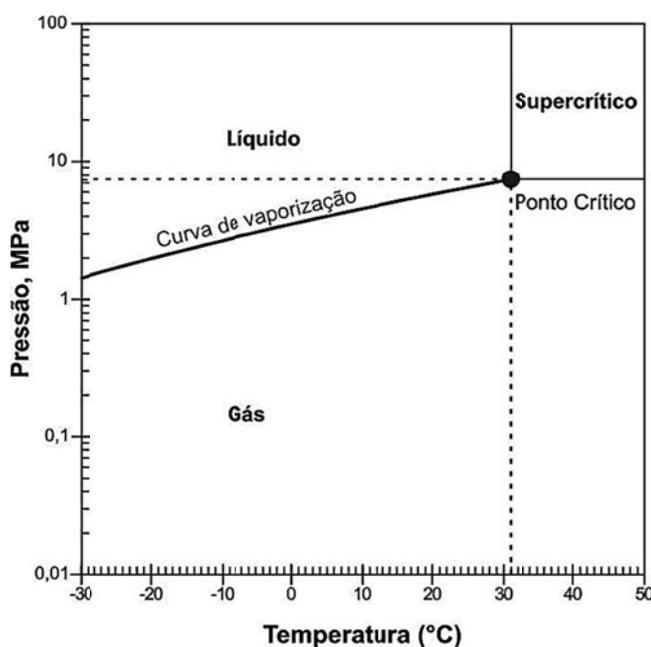


Figura 3.5 - Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Adaptado de Bachu *et al.* (2002).

Segundo Van der Meer *et al.* (2005), os reservatórios de petróleo e gás apresentam uma profundidade média de cerca de 1500 m, sendo que a maioria (80%) se encontra em uma profundidade superior a 800 m. Em alguns poços de petróleo, as temperaturas e pressões podem alcançar valores extremamente elevados, como é o caso da maior temperatura já registrada de 280°C em uma profundidade de 7800 m, e uma pressão máxima próxima a 140 MPa. Nessas condições, o CO₂ se encontra no estado supercrítico, que é uma condição na qual o gás não pode ser liquefeito, mas também não pode ser considerado um gás ideal, devido às altas temperaturas e pressões. É importante salientar que o estado supercrítico do CO₂ é relevante para o armazenamento geológico de carbono, uma vez que o gás nesse estado apresenta propriedades únicas que permitem sua migração e armazenamento em rochas sedimentares.

De acordo com Maul (2000), o estado supercrítico é atingido pelo CO₂ a partir da temperatura de 31,1°C e pressão de 7,38 MPa, conforme indicado na Figura 3.5. Além disso, ele não é explosivo e não é tóxico. Uma característica interessante desse estado é que não é possível distinguir as suas fases, pois ele apresenta características tanto de líquido quanto de vapor. O CO₂ se comporta como um gás em termos de compressibilidade, mas sua densidade pode ser maior que a da água no estado líquido (IPCC, 2005).

O gráfico da Figura 3.6 mostra a variação da massa específica do CO₂ de em função da temperatura e pressão no estado supercrítico.

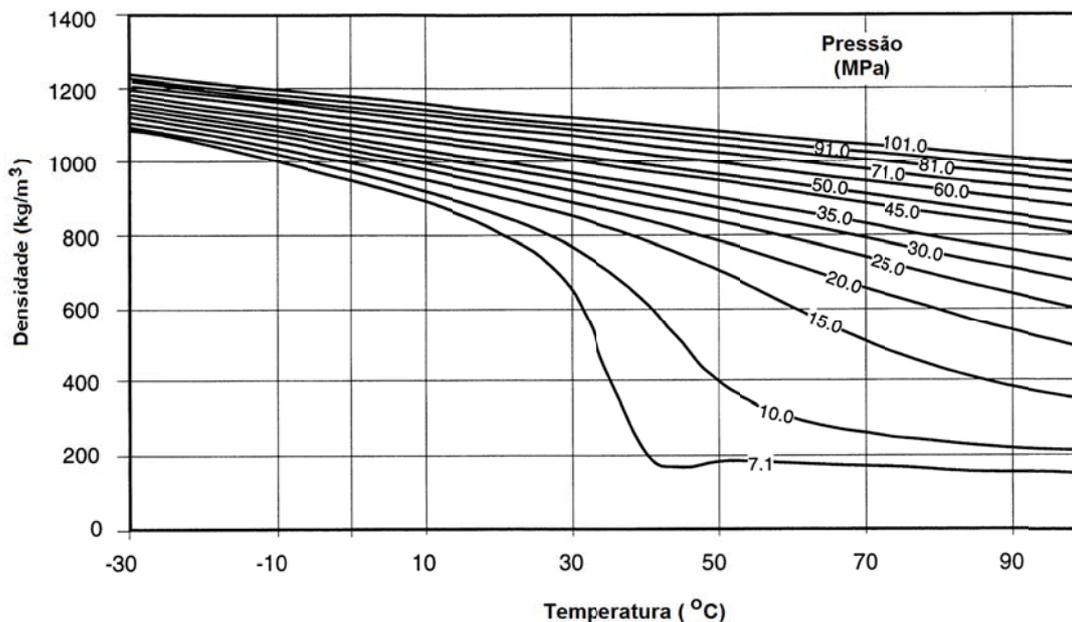


Figura 3.6- Massa específica do CO₂ em função da temperatura e pressão. Fonte: Bachu *et al.* (2000).

3.3. Solubilidade do CO₂ em Água

A dissolução do CO₂ na água envolve várias reações químicas formando ácido carbônico (H₂CO₃), íons de carbonato (CO₃²⁻) e íons de bicarbonato (HCO₃⁻) (Kutchko, 2007). Estas reações químicas estão descritas nas Equações 3.1 a 3.4:



De acordo com van der Meer (2005), a solubilidade do CO₂ na água é um parâmetro de extrema importância (Figura 3.7), a qual aumenta com a pressão e diminui com a temperatura do meio em que se encontra. No entanto, a presença de sais na água reduz a solubilidade do CO₂ na água.

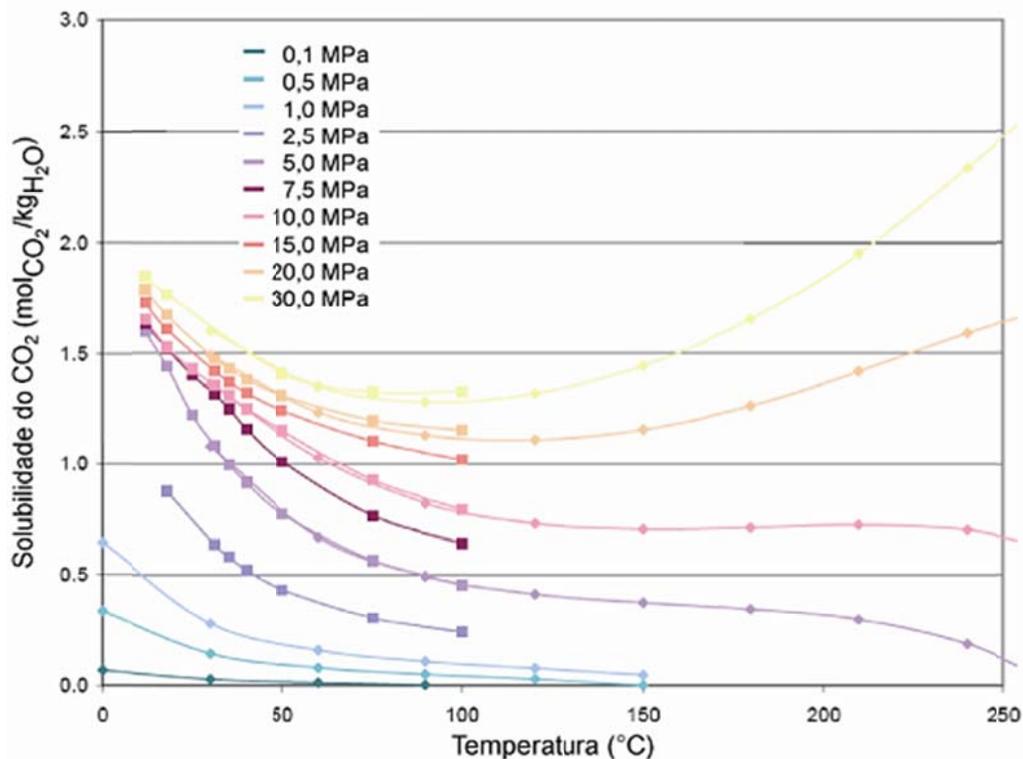


Figura 3.7- Solubilidade do CO₂ em água em função da pressão e temperatura, ■ dados experimentais ♦ resultados calculados por modelo termodinâmico. Fonte: Hangx (2005).

A formação de ácido carbônico pode comprometer a integridade dos materiais dos poços e também dos dutos para transporte de óleo e gás (*pipelines*). Outro aspecto importante no que se refere às emissões e impactos ambientais é a acidificação dos oceanos devido a alta solubilidade do CO₂ na água.

A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) está empregando tecnologias nucleares para ampliar a compreensão sobre como as emissões de CO₂ estão contribuindo para o aumento da acidez dos oceanos. O oceano apresenta atualmente um pH médio de 8,1, o que representa um aumento de aproximadamente 30% na sua acidez em relação aos tempos pré-industriais. Segundo o Sexto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), até 2100, o pH do oceano pode diminuir para cerca de 7,8, resultando em um aumento de 150% na sua acidez e afetando cerca de metade de toda a vida marinha. Para os ecossistemas marinhos, a acidificação dos oceanos apresenta um desafio duplo: maior acidez e menor disponibilidade de íons carbonato (CO₃²⁻). Organismos calcificantes,

como ostras, caranguejos, ouriços-do-mar, lagostas e corais, precisam de CO_3^{2-} para construir e manter suas conchas e esqueletos.

A Figura 3.8 mostra a relação da poluição e a acidificação dos oceanos. De acordo com estudos, mais de 30% das emissões de CO_2 resultantes da atividade humana foram absorvidas pelos oceanos nos últimos 50 anos. Esse grande volume de carbono está alterando a composição química da água do mar, com o CO_2 reduzindo o seu pH. Quanto menor o pH, mais ácida a água se torna. Diariamente, os oceanos absorvem cerca de 24 milhões de toneladas de CO_2 , o que equivale a cerca de um quarto de todas as emissões de CO_2 (AIEA, 2013).

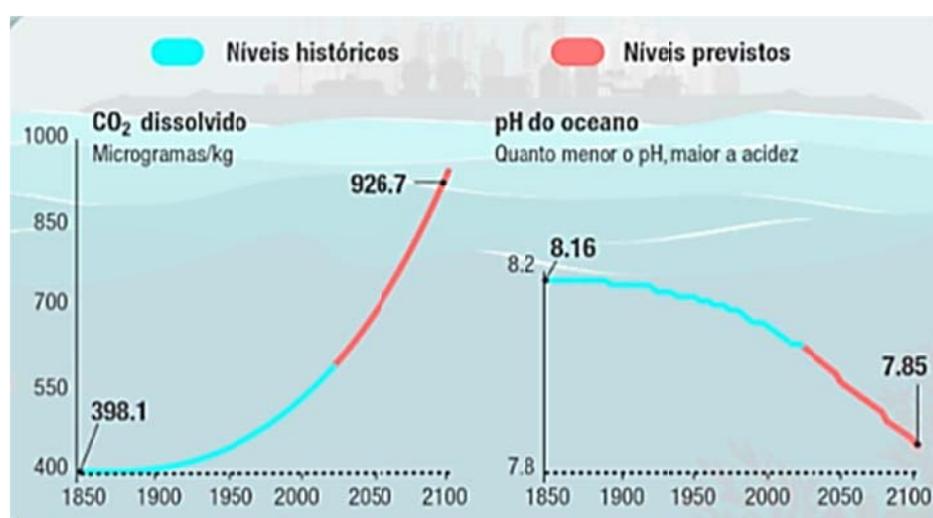


Figura 3.8- Relação da poluição e a acidificação dos oceanos. Fonte: Iberdrola, 2023.

3.4. Armazenamento Geológico de CO_2

O armazenamento geológico de carbono refere-se à técnica de captura e separação do CO_2 , seguida da sua injeção em formações geológicas para armazenamento a longo prazo, que é definido como um período igual ou superior a 1000 anos. Esta técnica é utilizada como uma estratégia de mitigação das mudanças climáticas, visando reduzir a quantidade de CO_2 na atmosfera e evitar seu efeito danoso ao meio ambiente (Kutchko *et al.*, 2007; Ji *et al.*, 2015; Sampath *et al.*, 2020; Ali *et al.*, 2022).

Existem diversas opções para o armazenamento geológico de carbono, entre as mais relevantes estão o uso de reservatórios ativos em processo de recuperação avançada de petróleo (*EOR - Enhanced Oil Recovery*), nos quais o CO₂ pode ser injetado em uma extremidade do poço, tornando o óleo menos viscoso e com maior permeabilidade nos póros da rocha (Bai *et al.*, 2016). Este processo também pode implicar em recuperação avançada de gás metano (*ECBM - Enhanced Coal Bed Methane*). Além disso, há como alternativa o aprisionamento em rochas basálticas, o armazenamento em aquíferos salinos profundos (*offshore* e *onshore*) e os reservatórios depletados de petróleo e gás (*offshore* e *onshore*). Os aquíferos salinos apresentam a maior capacidade de armazenamento dentre todas as opções, podendo armazenar até 10.000 GtCO₂, enquanto os reservatórios depletados de petróleo e gás podem armazenar até 900 GtCO₂ (IPCC, 2005; Benson *et al.*, 2005; Gale *et al.*, 2004; Young *et al.*, 2004). A Figura 3.9 ilustra as principais formas de armazenamento geológico de carbono.

A captura e armazenamento de CO₂ são compostos basicamente por três etapas que são a captura, o transporte e o armazenamento (van der Meer *et al.*, 2005).

- **Captura do CO₂:** Diversos processos industriais geram grandes quantidades de emissões de CO₂, como a produção de energia elétrica em usinas termelétricas a carvão e gás, refinarias e indústrias de produção de cimento, entre outras. Capturar o CO₂ emitido nessas fontes antes de ser lançado na atmosfera pode ter um grande impacto na redução de gases de efeito estufa. Essa etapa de captura já é utilizada há décadas pela indústria do petróleo. Para garantir as condições adequadas de transporte e armazenamento, o CO₂ é comprimido até atingir um índice de pureza e pressão absoluta de 10 MPa.

-**Transporte de CO₂:** A etapa de transporte é essencial, uma vez que a fonte emissora do CO₂ geralmente está em um local diferente do local de armazenamento. Para transportar o CO₂, podem ser utilizados tubos conhecidos como carbodutos, bem como caminhões ou navios, dependendo da distância e do destino do gás.

- **Armazenamento de CO₂:** Para garantir que o CO₂ armazenado não retorne à atmosfera durante um longo período de tempo, é fundamental escolher

cuidadosamente os locais de armazenamento. Conforme mencionado anteriormente, as opções mais comuns de armazenamento são subterrâneas, incluindo campos de petróleo e gás abandonados, camadas profundas de carvão e aquíferos salinos.

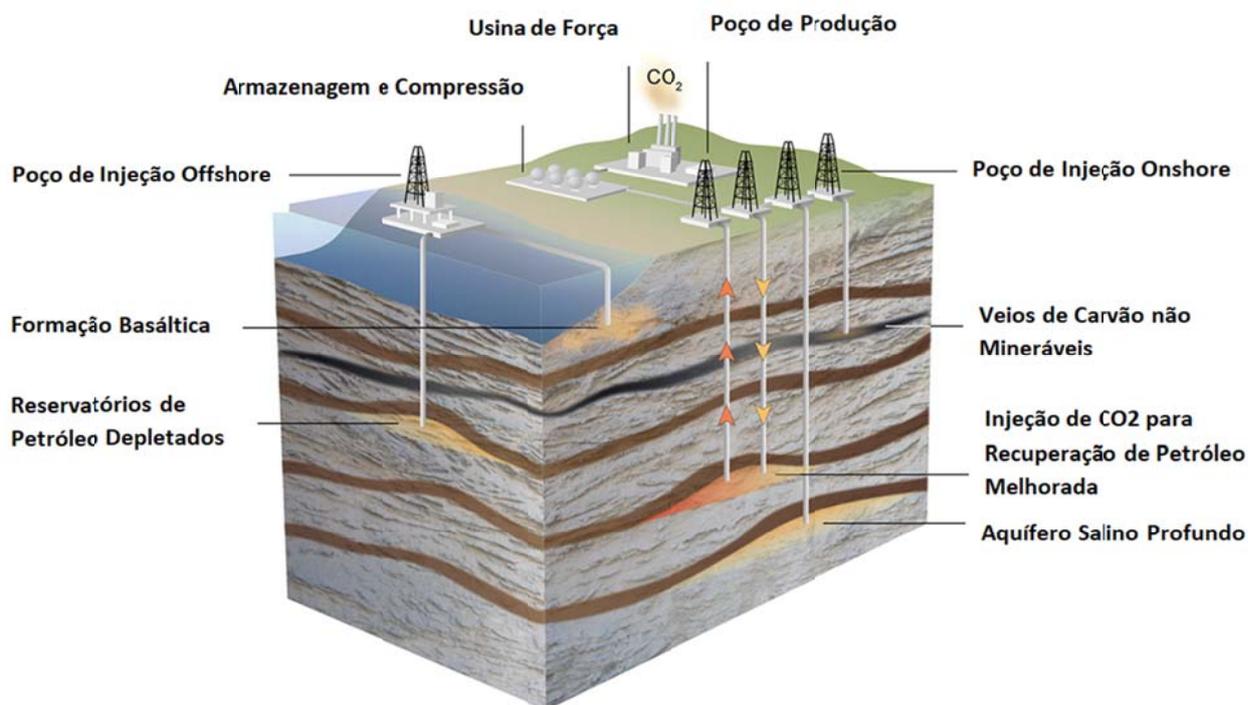


Figura 3.9- Formas de armazenamento geológico de Carbono. Fonte: Adaptado de Ali *et al.*, (2022).

Os conceitos de transporte e injeção de CO_2 são amplamente conhecidos e utilizados pelas petrolíferas na recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*), visando aumentar a produção de petróleo. Nesse processo, grandes quantidades de CO_2 são injetadas nas formações geológicas para deslocar o óleo e melhorar a recuperação (Cunha e Santarosa, 2006; Ketzer, 2006; Zuo *et al.*, 2023; ShamsiJazeyi *et al.*, 2014). Os principais mecanismos de deslocamento do óleo no processo de EOR são a redução da tensão interfacial, a alteração da hidrofobicidade, a redução da viscosidade e a expansão térmica. À medida que a densidade do óleo aumenta, a importância da redução da viscosidade e da alteração da hidrofobicidade aumenta, enquanto a expansão térmica diminui (Prats, 1982). A injeção de ar e gases, como dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e outros gases hidrocarbonetos, são geralmente usados para varrer o óleo no reservatório. A tensão interfacial é um dos indicadores mais utilizados para medir o sucesso da técnica de EOR (Azmi *et al.*, 2020).

3.5. Poços Para Injeção de CO₂

A construção de um poço para exploração de óleo, gás ou para injeção de CO₂ para fins de armazenamento geológico de carbono é um processo complexo que envolve várias etapas. Primeiramente, é realizada a perfuração, geralmente utilizando uma broca rotativa refrigerada que destrói a formação rochosa. Para garantir a refrigeração, é utilizada uma lama de perfuração, normalmente à base de bentonita, que é bombeada pelo interior da broca e remove a rocha cortada, trazendo-a para a superfície. Após a perfuração de uma seção do poço, a broca é removida, mas a lama de perfuração permanece no furo para garantir a sustentação da formação rochosa. Em seguida, um tubo de revestimento de aço é colocado no interior da perfuração. O objetivo do tubo é garantir a integridade do poço, prevenir o desmoronamento das paredes do furo e isolar as formações geológicas que serão exploradas ou utilizadas para o armazenamento de CO₂. Após a colocação do tubo, é realizada a etapa de cimentação. Nesta etapa, é bombeada uma pasta de cimento composta de cimento, água e aditivos para o fundo do poço, por dentro do tubo. A pasta de cimento fluida sobe por diferença de pressão no espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede do poço, preenchendo todo o espaço vazio entre a formação rochosa e o tubo de revestimento.

A cimentação tem como objetivo garantir a estanqueidade do poço, impedindo a migração de fluidos entre as diferentes formações geológicas e prevenindo vazamentos de CO₂ ou outros fluidos (Lécolier *et al.*, 2007; Lyons, 1996; Mainguy *et al.*, 2007).

A construção de um poço é uma etapa crucial para garantir a segurança e eficiência do armazenamento geológico de carbono. Por isso, é importante que o processo seja realizado com cuidado e seguindo todas as normas e regulamentações vigentes (Lécolier *et al.*, 2007; Lyons, 1996; Mainguy, 2007). Na Figura 3.10 este processo está ilustrado e é chamado de cimentação do poço. De acordo com Lécolier, essa operação é a mais importante no desenvolvimento de poços de óleo e gás, pois o anel de cimento deve garantir a vedação entre a tubulação de revestimento e as formações rochosas para assegurar a segurança das operações de exploração e também de injeção de CO₂, além de garantir o armazenamento de CO₂ por longos

períodos de tempo. O processo de cimentação deve ser conduzido de maneira cuidadosa e precisa, para evitar falhas na cimentação que possam comprometer a segurança do poço (Cailly *et al.*, 2005).

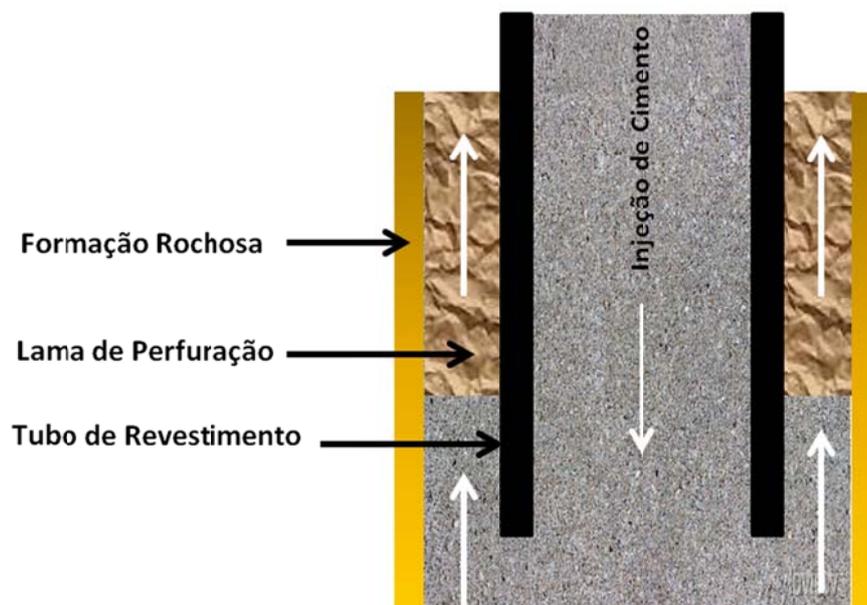


Figura 3.10- Vista em corte do processo de cimentação de um poço de petróleo. Fonte: Autor

Para garantir um isolamento eficiente do poço e prevenir possíveis vazamentos ou redução na produção, é fundamental que a lama de perfuração seja completamente removida do espaço anelar. Isso é feito através do preenchimento com a pasta de cimento, que assegura uma vedação completa entre a tubulação de revestimento e as formações rochosas.

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

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

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

tamponamento de poço depletado.

A perfuração de um poço é um processo que consiste em várias etapas distintas, como demonstrado na Figura 3.11. Cada etapa envolve a perfuração de um diâmetro menor que o anterior, a instalação de um tubo de menor diâmetro que se estende desde a superfície até o final da perfuração e a cimentação completa do poço. Esse processo é repetido até que a profundidade desejada seja alcançada. É importante ressaltar que a escolha adequada dos materiais utilizados nas diferentes etapas do processo de perfuração é fundamental para garantir a integridade do poço e a segurança do meio ambiente (Lécolier *et al.*, 2007).

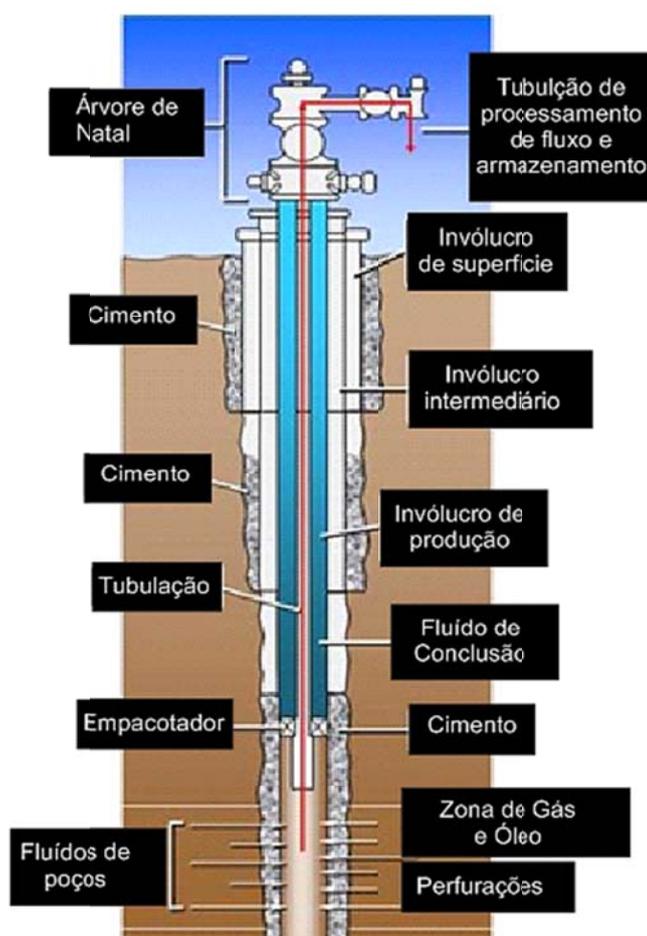


Figura 3.11- Seção transversal de uma perfuração de poço. Fonte: ACECR (2008).

Depois de concluído o período de exploração de hidrocarbonetos ou de injeção de CO_2 , o poço é fechado com um tampão de cimento para evitar acidentes e vazamentos de fluidos da formação para a superfície. Essa operação é chamada de

abandono de poço (Duguid *et al.*, 2009; Lécolier *et al.*, 2007).

3.6. Cimentos Portland Empregados na Cimentação de Poços de Petróleo

O cimento Portland, utilizado na cimentação de poços de petróleo, é composto principalmente por óxidos. Os quatro principais compostos cristalinos que constituem o cimento são o silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), conhecido como alita e representado por C_3S - a fase mais abundante no cimento; o silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), conhecido como belita e representado por C_2S ; o aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), conhecido também como celita e representado por C_3A ; e o ferro aluminato tetracálcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$), representado por C_4AF e conhecido como ferrita. Os cimentos utilizados em poços de petróleo são ricos em fases de silicatos, como mencionado por Lécolier *et al.* (2007).

Os diferentes tipos de cimento utilizados em poços de petróleo são classificados de acordo com as especificações do *American Petroleum Institute* (API) 10A, que são diferentes dos cimentos utilizados em construções convencionais. Existem oito classes de cimento Portland API, variando de A até H, e cada classe é designada de acordo com a profundidade do poço, temperatura e pressão que pode ser exposto. As classes de cimento incluem A, B, C, D, E, F, G e H, com qualificações normais (N), moderada resistência a sulfatos (MRS) e alta resistência a sulfatos (ARS). As classes G e H são as mais utilizadas para a cimentação de poços de petróleo, podendo ser usadas em poços de até 2700 metros de profundidade no estado natural. Os requisitos químicos do cimento classe G são apresentados na Tabela 3.1.

A classe apropriada é selecionada com base na profundidade, temperatura e pressão de trabalho:

- Classe A: cimento comum para uso em poços de até 2000 m com temperaturas inferiores a 75°C;
- Classe B: utilizado em poços de até 2000 m e temperaturas abaixo de 75°C, com baixa resistência aos sulfatos;
- Classe C: para poços com até 2000 m quando é necessária uma alta

resistência antecipada e resistência aos sulfatos;

- Classe D: indicado para uso entre 2000 m e 3500 m e temperaturas de até 110°C, com elevada resistência às pressões e sulfatos;

- Classe E: previsto para uso entre 2000 m e 4600 m em temperaturas de até 110°C, próprio para altas pressões e temperaturas, com resistência regular e alta aos sulfatos;

- Classe F: adequado para poços de 3500 m a 5300 m com temperaturas e pressões extremamente elevadas, disponíveis com resistência regular e alta aos sulfatos;

- Classes G e H: cimentos básicos para poços de até 2700 m em estado natural e, se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega, podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões, com resistência moderada e alta aos sulfatos.

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

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

A resistência aos sulfatos é uma propriedade essencial dos cimentos usados em poços de petróleo, devido à presença abundante de minerais sulfatos nas formações de águas profundas. Quando o sulfato se liga quimicamente com o magnésio e o sódio, pode reagir com a cal do cimento, produzindo hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio e sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio, por sua vez, pode reagir com o aluminato tricálcico do cimento para formar sulfoaluminato, que é responsável pela expansão e desintegração da pasta de cimento (Lyons, 1996).

Durante o processo de hidratação do cimento na presença de água, diversos compostos são gerados, incluindo o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita (AFt), e o monossulfato hidratado (AFm). Os primeiros cristais aciculares de etringita começam a aparecer nos primeiros minutos de hidratação do cimento. Algumas horas depois, grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e cristais pequenos fibrilares de silicato de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio inicialmente ocupado pela água e partículas de cimento em dissolução. Após alguns dias de hidratação e dependendo da proporção de alumina-sulfato do cimento, a etringita pode se tornar instável e se decompor, formando o monossulfato hidratado, que possui forma de placas hexagonais (Mehta e Monteiro, 2008). Essas transformações químicas são importantes para o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento e para a sua capacidade de resistir a diferentes condições ambientais em poços de petróleo (Nelson, 1990).

A hidratação do cimento é um processo complexo que envolve a dissolução de compostos cristalinos, reações superficiais, precipitação de novos compostos e alterações de textura, os quais são afetados por muitos fatores. Os principais produtos de hidratação da pasta de cimento são ilustrados na Figura 3.12.

O componente mais relevante na determinação das propriedades da pasta de cimento é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), cuja fórmula química simplificada é $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Essa fase quasi-amorfa (ordenada a curto alcance) representa cerca de 70% em massa do cimento hidratado e sua notação é realizada por meio de hifens para denotar incerteza estequiométrica. As duas estruturas cristalinas do gel de C-S-H

mais importantes e abundantes, formadas pela hidratação dos grãos de cimento, são a tobermorita ($C_5S_6H_{16}$) e jennita ($C_9S_6H_{18}$). Estas estruturas são formadas por tetraedros condensados em cadeias lineares que formam nós de modo que se repetem em intervalos de três tetraedros de SiO_2 , chamadas cadeias de Dereikette, como ilustra a Figura 3.13.

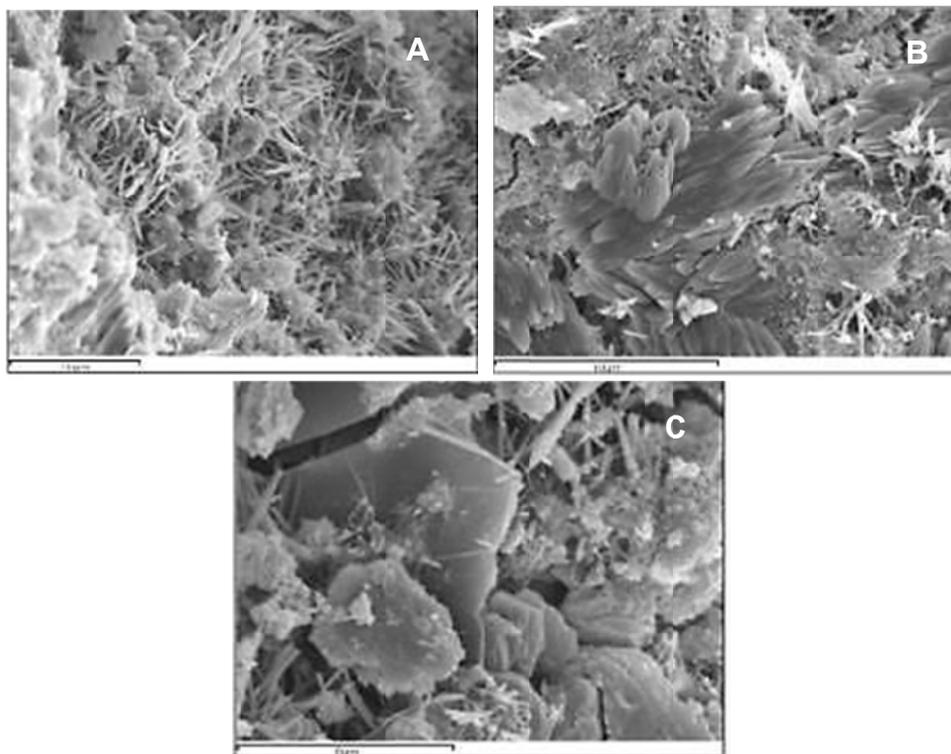


Figura 3.12- Hidratação da pasta de cimento. a) Etringita em pasta de cimento. b) Cristal de Portlandita. c) Silicato de Cálcio Hidratado. Fonte: Tashima (2012).

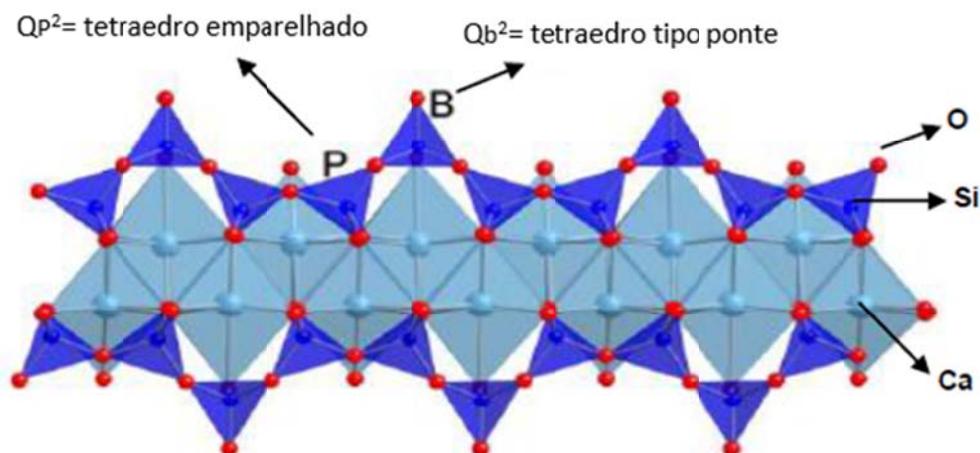


Figura 3.13- Esquema ilustrativo da cadeia de silicato (cadeia de Dereikette) presente na tobermorita (plano (210)). Fonte: Richardson (2008).

O tipo de C-S-H depende de como os tetraedros de SiO_2 se coordenam com a camada de Ca-O. Se compartilharem arestas O-O com a camada central Ca-O são do tipo de emparelhamento (P), e se não os compartilharem são do tipo de ponte (B). O espaço entre as cadeias está ocupado com água e íons Ca^{2+} . A relação média de Ca/Si no C-S-H pode variar de 2,3 a 0,7, sendo que esta relação tem influência importantes nas propriedades mecânicas das pastas de cimento endurecidas uma vez que o grau polimerização do C-S-H aumenta com o decréscimo da relação Ca/Si (Richardson, 2008).

Já, os cristais de hidróxido de cálcio, por sua vez, compõem 20 a 25% do volume da pasta hidratada e apresentam uma estequiometria definida, com grandes cristais prismáticos sob a forma de prismas hexagonais (conforme ilustrado na Figura 3.12). É importante destacar que a morfologia desses cristais pode ser afetada por diversos fatores, como o espaço disponível, a presença de impurezas no sistema e a temperatura de cura (Neville, 1997; Taylor, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).

Muitos poços de petróleo são construídos por uma combinação de cimento Portland classe H ou G e aditivos. Como a temperatura e a pressão aumentam com a profundidade do poço, os cimentos dos poços de petróleo estão sujeitos a amplas faixas de temperatura e pressão. Desta forma, é importante conhecer os efeitos dessas diferentes condições de cura nas várias propriedades dos cimentos de poços de petróleo.

À pressão atmosférica, o efeito da cura temperatura (abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$) nas propriedades de materiais à base de cimento Portland é relativamente bem compreendido. No entanto, estudos sistemáticos sobre o efeito da pressão de cura na cinética hidratação do cimento são mais escassos na literatura. A evolução do calor de hidratação de cimentos de poços de petróleo Classe G e Classe H curados sob diferentes temperaturas ($25\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$) e pressões (2 MPa a 45 MPa) foram examinadas por calorimetria isotérmica por Pang *et al*, (2013). Neste estudo observaram que a pressão de cura tem efeito semelhante da temperatura de cura na cinética de hidratação do cimento, conforme ilustrado na Figura 3.14.

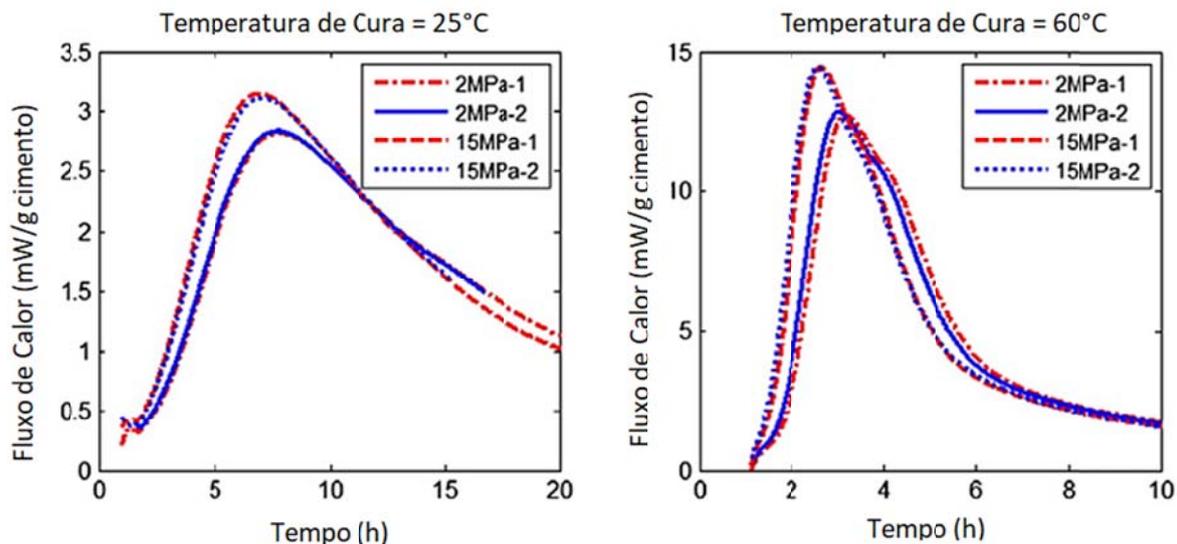


Figura 3.14 - Efeito da pressão de cura na taxa de fluxo de calor a 25°C (a) e 60°C (b) (cimento Classe G, $a/c = 0,44$). a/c = água/cimento. Fonte: Adaptado de Pang *et al.* (2013).

3.7. Adição de Material Pozolânico no Cimento Portland

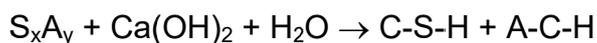
De acordo com Mehta e Monteiro (2008), os materiais pozolânicos são substâncias de origem silicosa ou silicoaluminosa que, quando combinadas com cimento Portland e água, reagem com a portlandita e formam compostos com propriedades aglomerantes. Esses materiais são divididos em dois grupos quanto à sua origem: naturais e artificiais. Os materiais pozolânicos naturais são provenientes de fontes vulcânicas ou sedimentares, enquanto os materiais pozolânicos artificiais são obtidos por meio de tratamento térmico ou são subprodutos industriais.

No processo de hidratação do cimento Portland com a adição de materiais pozolânicos, as reações que ocorrem são denominadas atividades pozolânicas. Essas reações são iniciadas devido à instabilidade da reatividade da sílica e alumina com a portlandita presente no sistema, gerando reações que levam ao endurecimento da matriz e ao aumento da resistência mecânica. A adição de materiais pozolânicos pode causar modificações significativas nas propriedades reológicas, microestruturais e macroestruturais da pasta de cimento, resultando em uma matriz mais densa e resistente. Vale ressaltar que os materiais pozolânicos são capazes de reduzir a

permeabilidade da pasta de cimento, o que aumenta a durabilidade do material (Dal Molin, 2005 e 2011).

A principal característica da pozolana é a sua capacidade de reagir e combinar com a portlandita, produzindo produtos estáveis adicionais, em especial o C-S-H. Em pastas de cimento contendo pozolanas a relação Ca/Si diminui e a relação Al/Ca aumenta (Bosque, 2012). O Al substitui os átomos de Si, permitindo a formação de cadeias mais longas (C-A-S-H). Além disso, a pozolana contribui para a reação física da pasta de cimento (efeito *filler*) e para o efeito de nucleação, influenciando a velocidade de hidratação das partículas de cimento nos primeiros dias de cura (Mehta e Monteiro, 2008).

Nas reações pozolânicas ocorre a ruptura das ligações Si-O e Al-O da pozolana devido a presença dos íons OH⁻ da portlandita e a reação de dois íons de silicato e aluminato em dissolução com os íons Ca²⁺, conforme descrito pela Equação abaixo:



O Al³⁺ substitui o Si⁴⁺ nas cadeias de silicatos da estrutura do gel de C-S-H (Richardson, 2008). Por meio de estudos de ²⁹Si MAS NMR, conclui-se que o Al³⁺ substitui o Si⁴⁺ nas posições das pontas (P) da camada de Ca-O, conforme ilustra a Figura 3.15. O Al é trivalente e o Si tetravalente, sendo assim o balanço de cargas na estrutura pode ser realizado por incorporação de Na⁺ ou Ca²⁺.

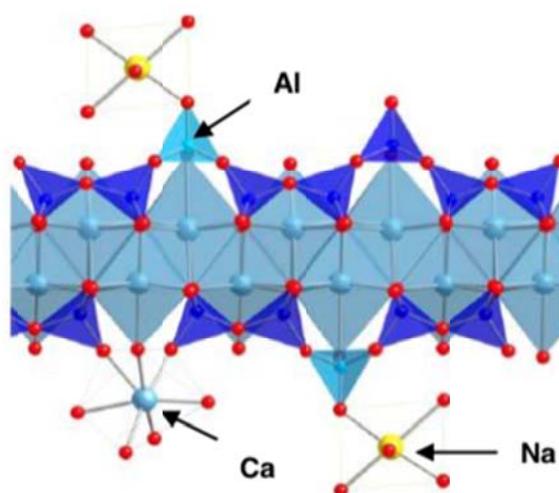


Figura 3.15- Representação da tobermorita com incorporação de monômeros de silicatos e aluminatos na posição da ponta (P) dos tetraedros da camada do Ca-O, com a indicação da posição de íons monovalentes para a compensação da carga. (Richardson, 2008).

A Figura 3.16 mostra esquematicamente o gel de C-S-H. Na cadeia superior, tetraedros de SiO_4 da ponta (Q^2_b) se conectam à três dímeros dos grupos de SiO_4 de final de cadeia (Q^1) e à quatro grupos de SiO_4 pareados ou de metade de cadeia (Q^2_p). Já a cadeia inferior de tetraedros representa a incorporação de Al em um tetraedro de ponta (Q^2_{1Al}), e também representa um defeito na estrutura relativo à falta de um tetraedro da ponta, o que implica na formação de novos grupos (Q^1) vizinhos.

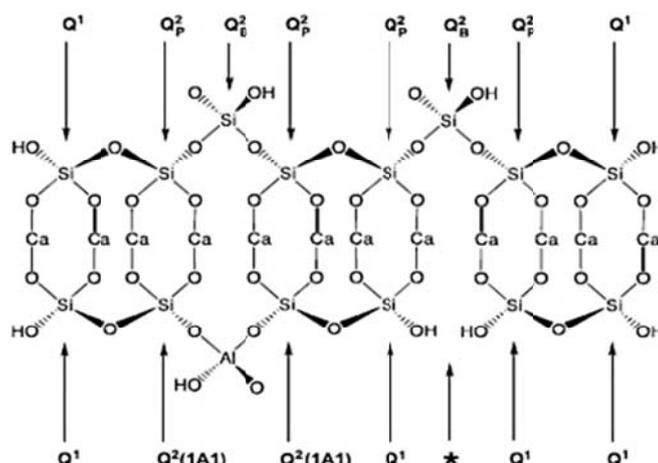


Figura 3.16- Representação esquemática de uma camada da estrutura da tobermorita. (Bosque, 2012).

A relação Ca/Si diminui com o aumento do comprimento da cadeia. Quanto mais tetraédros da ponta faltarem menor é cadeia, como ilustra a Figura 3.17. Nesta figura são mostrados também os espectros de ^{29}Si MAS RMN, onde pode-se observar uma maior proporção de unidades de silicatos intermediários (Q^2_b e Q^2_p) para uma baixa relação Ca/Si .

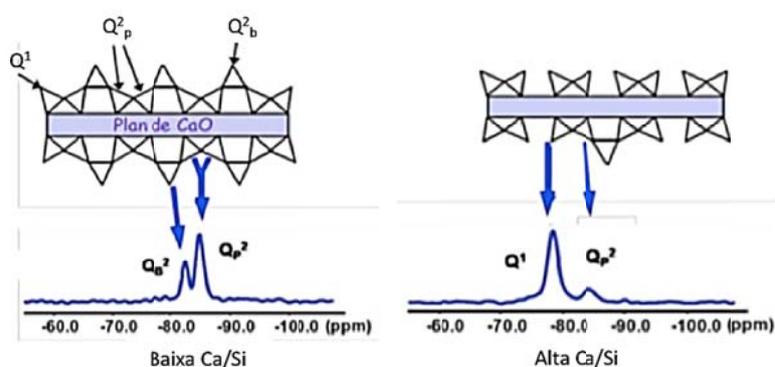


Figura 3.17- Representação esquemática da estrutura dos tipos de gel de C-S-H identificados por ^{29}Si MAS RMN. (Bosque, 2012).

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

- O calor de hidratação é reduzido pela substituição de reações exotérmicas (hidratação do cimento) por reações sem geração de calor (pozolânicas);
- A estabilização do hidróxido de cálcio resultante da hidratação do clínquer Portland e a formação de um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 de menor basicidade conferem à pozolana uma melhor resistência ao ataque ácido;
- Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

A utilização de pozolanas em concretos com cimento Portland apresenta várias vantagens, como aumento da trabalhabilidade do material, maior resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado e maior impermeabilidade. Além disso, a redução da permeabilidade pode contribuir para aumentar a durabilidade do concreto (Mehta, 1987).

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

- Classe N: pozolanas naturais e artificiais, contemplando as argilas calcinadas em que inclui o metacaulim;
- Classe C: cinza volante e materiais resultantes da combustão do carvão mineral;
- Classe E: aqueles materiais que não se enquadram na classe N ou C.

A ASTM C 618 (2005), classifica as cinzas volantes de acordo com a sua composição e em duas classes distintas: classe C e classe F. Quando a soma dos teores dos compostos de silicato, alumina, óxido de ferro e de cálcio for maior que 50

%, elas são classificadas como classe C. Quando os teores ultrapassam os 70 %, elas são classificadas como classe F.

As cinzas volantes categorizadas na classe F são originárias da queima de carvão betuminoso e, por isso, possuem baixo teor de cálcio e conseqüentemente não têm propriedades cimentantes. As cinzas classificadas na classe C, originárias da queima de carvão sub-betuminoso por possuírem grandes quantidades de CaO, apresentam propriedades cimentantes na presença de água. Cezar, 2011.

Quando se substitui parte do cimento Portland por cinza volante, cinza de casca de arroz, metacaulim, sílica ativa ou outros aditivos pozolânicos, cada um deles atua de maneira diferente em relação às suas interações com a pasta de cimento Portland, dependendo de sua granulometria e atividade química ou física.

Embora muitos poços de petróleo sejam construídos com uma combinação de cimento Portland classe H ou G e aditivos pozolânicos, há uma escassez de estudos que investiguem as interações entre o CO₂ e o cimento Portland modificado por aditivos pozolânicos em condições de armazenamento geológico de carbono. Na indústria de petróleo, aditivos pozolânicos são especialmente adicionados ao cimento para minimizar os efeitos da retrogressão térmica do cimento que ocorre a temperaturas acima de aproximadamente 100°C (Jupe *et al.*, 2008, Luke, 2004, Strazisar *et al.*, 2008). Além disso, o cimento Portland modificado com pozolana é um dos tipos mais comuns de sistemas de cimento utilizados para o tamponamento de poços em campos de petróleo e gás (*American Petroleum Institute*, 1991). A adição de pozolanas também diminui a densidade das pastas e a quantidade de cimento necessária, podendo reduzir o custo (Kutchko *et. al*, 2009).

Os cimentos denominados cimentos geotérmicos (*geothermal cements*) são cimentos aplicados em poços em situações que estão sujeitos a choques térmicos e mecânicos, altas temperaturas e ambientes agressivos que podem causar danos ao cimento Portland comum e comprometer a integridade do poço e contaminar as águas subterrâneas e, se não for reparado a tempo, levar ao colapso do poço. Estes cimentos incluem em sua formulação material pozolânico como cinzas volantes e zeólitas (Trabits *et al.*, 2019; Vissa *et al.*, 2023). Além disso, algumas pozolanas, como é o caso

das cinzas volantes e zeólitas, também podem reduzir a densidade da pasta sendo benéfica para aplicação em formações de baixa pressão de fratura e para reparos na cimentação de poços de petróleo (Marshdi *et al.*, 2018).

Neste trabalho, serão adicionados dois tipos de pozolanas ao cimento (cinzas volantes e zeólitas), cujas características e propriedades serão discutidas nos próximos itens.

3.7.1. Cinzas Volantes Oriundas da Combustão do Carvão

As cinzas volantes são materiais finamente divididos que resultam da combustão de carvão pulverizado ou granulado e possuem atividade pozolânica. Elas são definidas como pozolanas artificiais. Além disso, de acordo com a norma NBR 12653/1992, "outros materiais" são considerados pozolanas não tradicionais, como escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de materiais vegetais e rejeitos de carvão mineral.

As maiores jazidas de carvão brasileiro estão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Do volume de reservas, o RS responde por 89,25%; Santa Catarina 10,41%; Paraná 0,32% e São Paulo 0,02%. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional (SGB-CPRM, 2014). Em 2022, a produção do RS foi de aproximadamente 4,9 milhões de toneladas de carvão mineral. A região de Candiota, localizada no Rio Grande do Sul, é responsável por abastecer diversas usinas termelétricas do país, além de fornecer carvão para a indústria siderúrgica e de cimento ANP (2022).

Existem dois tipos fundamentais de carvão encontrados na natureza: o vegetal e o fóssil. O carvão fóssil se forma a partir da decomposição de matéria orgânica, como restos de árvores e plantas, ao longo de milhões de anos sob condições específicas de temperatura e pressão. Por outro lado, o carvão vegetal é produzido por meio da carbonização da lenha. O carvão fóssil é composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre, juntamente com elementos rochosos, como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos, bem como minerais como a pirita (FeS_2) (ANEEL, 2008). A combustão do carvão fóssil, geralmente utilizada para a produção de energia elétrica,

acontece em altas temperaturas, entre 1200 e 1600°C, onde são geradas as cinzas leves e pesadas.

Cinzas volantes são as cinzas de textura mais fina, arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidas por filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos (PE). Cinzas pesadas são as cinzas de textura mais grosseiras que caem no fundo da fornalha em tanques de resfriamento e sendo removidas mecanicamente ou hidraulicamente, por fluxos de água (Silva *et al.*, 1999). Apenas uma pequena parcela de cinzas é aproveitada para a fabricação de cimento Portland (indústria da construção civil), o restante é disposto em aterros, bacias de cinzas, ou utilizado para tapar poços de minas esgotados (Kalkreuth *et al.*, 2006).

A seguir na Figura 3.18 e na Tabela 3.2 as cinzas volantes de carvão da cidade de Candiota com seus variados formatos e a sua composição química, obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), são mostradas (Ferrarini *et al.*, 2016). Alguns estudos já foram realizados com a utilização de cinza volante em compostos cimentícios para poços petróleo, por apresentar propriedades pozolânicas, como Kutchko *et al.* 2009; Sathsarani *et al.*, 2023 entre outros, serão apresentados nos itens 3.8.1 e 3.8.2.

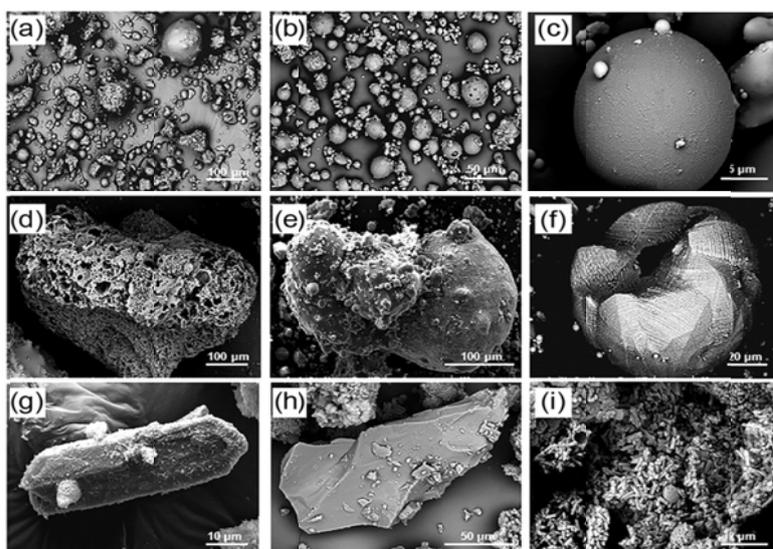


Figura 3.18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA- UB) (a e b), que vão desde esféricas (c) a morfologia diferenciada, (d) o carvão não queimado, (e) partículas amorfas que sofreu difusão com outras partículas de cinza, (f) de partículas composto de óxido de ferro magnético, (g) partícula mineral apresentando elevado teor de Ti parcialmente fundidos, (h) quartzo, (i) *cluster* de partículas de mulita. Ferrarini *et al.* (2016).

Tabela 3.2- Composição química das cinzas volantes de carvão de Candiota (CFA- UB) obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Fonte: Ferrarini *et al.* (2016).

Óxidos	% em massa
Al ₂ O ₃	22,45
CaO	1,85
Fe ₂ O ₃	5,00
K ₂ O	1,69
MgO	0,23
MnO	0,04
Na ₂ O	0,48
P ₂ O ₅	0,26
Rb ₂ O	0,01
SiO ₂	66,47
SO ₃	0,64
SrO	0,02
TiO ₂	0,75
V ₂ O ₅	0,12
ZnO	0,01
ZrO ₂	0,04
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,96
Si/Al	2,61
LOI	0,30

As Cinzas Volantes são resíduos sólidos gerados pelo processo de incineração de combustíveis sólidos, como carvão mineral, biomassa e resíduos sólidos urbanos. Elas são formadas por partículas finas que se desprendem do combustível durante a combustão e são levadas pelo fluxo de gases queimando. Existem cinzas volantes Classes C e F, sendo a C possuindo baixo teor de sílica e a F com alto teor de sílica.

No Brasil, as cinzas volantes são classificadas como resíduos sólidos não perigosos. O gerenciamento de cinzas volantes é um desafio ambiental importante e o seu descarte inadequado pode causar poluição do solo, da água e do ar.

O reaproveitamento é a melhor alternativa para o gerenciamento de cinzas volantes, pois reduz a quantidade de resíduos a serem descartados e gera benefícios econômicos e ambientais, além de poderem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de cerâmica, vidro e outros produtos.

A produção mundial de cinzas volantes é estimada em cerca de 700 milhões de toneladas por ano. O principal produtor mundial é a China, com uma produção de cerca de 200 milhões de toneladas por ano (IEA, 2022). No Brasil, a produção de cinzas volantes é estimada em cerca de 2,7 milhões de toneladas por ano (MMA, 2021). Em

Candiota no RS, na termoeletrica Presidente Médice, 50% dos resíduos são cinzas e destas 75% são de cinzas volantes.

3.7.2. Zeólitas

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos que apresentam mais de 200 estruturas diferentes e ocorrem em uma ampla variedade de composições contendo outros elementos, como P, Ti, Fe, Ga e Ge (Figuerêdo, 2013; Vissa, 2023). Elas também são classificadas como sólidos com porosidade definida e possuem a capacidade de distinguir moléculas com base em suas dimensões e geometrias, sendo conhecidas como peneiras moleculares. Em outras palavras, as zeólitas são peneiras moleculares compostas por estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados com cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estruturalmente, elas consistem em uma rede tridimensional de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ interconectados, compartilhando todos os átomos de oxigênio e contendo cátions compensadores de carga, como ilustra a Figura 3.19 (Garcia *et al.*, 2016).

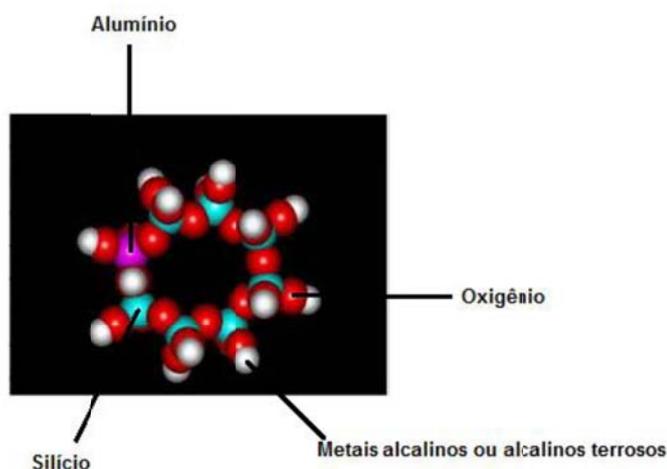


Figura 3.19- Unidade estrutural básica das zeólitas. Fonte: Sardá (2006).

A estrutura das zeólitas é caracterizada por canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, onde estão presentes íons de compensação, moléculas de água, sais ou outros adsorvatos. Esses canais e cavidades conferem às zeólitas uma superfície interna muito maior em relação à sua superfície externa. Além disso, a estrutura das zeólitas permite a transferência de matéria entre os espaços

intracristalinos, porém essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Assim, somente moléculas com dimensões menores que um determinado valor crítico, que varia de uma zeólita para outra, podem entrar ou sair do espaço intracristalino, tornando esse material seletivo (Gianneto, 1989).

Ao longo dos últimos 250 anos, cerca de 40 zeólitas naturais foram identificadas incluindo exemplos comuns como analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita e filipsita. Além disso, mais de 150 zeólitas sintéticas foram produzidas, sendo as mais frequentes as zeólitas A, X, Y e ZMS-5 (ver Figura 3.20).

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFD	DFT	DOH	DON	EAB
EDI	EEL	EMT	EON	EOS	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWV	EWO	EWS
-EWT	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOD	HEU	-HOS	IFO	IFR
-JFT	-JFU	IFW	IFY	IHW	IMF	-JON	IRN	IRR	-IRT	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH
ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST
JSW	JZO	JZT	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN
MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF
MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPD	NPT	NSI	OBW	OFF
OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS	PSI	PTF	PTO	PTT
PTY	PUN	PWN	PWC	PWW	RFE	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY
SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN
SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SS-	-SSO	SSY	STF	STI
STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI
UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON

Figura 3.20- Tipos de estruturas das zeólitas. Fonte: IZA (2023).

Zeólitas são representadas pela fórmula TO_4 (T= Si, Al) (Braga e Morgon, 2007).

Fórmula cristalográfica da Zeólita:

$$Me_{\frac{x}{n}}^{n+} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (3.5)$$

Nessa fórmula, n representa a carga do cátion que pode ser trocado, Me^{n+} é o cátion metálico, w é o número de moléculas de água e x e y representam tetraedros por

célula unitária.

Somente no Brasil consomem-se $4,5 \times 10^4$ toneladas de zeólita 4A (sódica) por ano na produção de detergente em pó (Revista Química e Derivados, 2011).

A presença de cátions trocáveis e moléculas de água nos canais e cavidades conferem propriedades únicas às zeólitas, como a capacidade de adsorver e catalisar reações químicas. As zeólitas mais utilizadas são as 4A (sódica), que possuem uma estrutura cristalina bem definida. Essas zeólitas apresentam diversas aplicações, como na remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, como desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis e como agente suavizante de adubo e detergentes, entre outras.

O tamanho dos poros das zeólitas varia de acordo com o tipo de cátion de compensação. Se o cátion é sódio, o diâmetro efetivo do poro é 4 Å e a zeólita é chamada de zeólita 4A. Se o cátion é cálcio, o diâmetro efetivo do poro é 5 Å e a zeólita é chamada de zeólita 5A (Petkowicz, 2009).

Devido às suas propriedades únicas, as zeólitas são materiais amplamente estudados em diversas áreas, como a química, engenharia de materiais e meio ambiente (Damasceno e Luz, 1995). Estas podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas em laboratório. As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, devido a este resíduo sólido possuir altos teores de sílica e alumínio (Vadapalli *et al.*, 2010; Hammerschmitt, 2018). Ainda são utilizadas na mistura com cimento classe G e argamassas por serem materiais pozolânicos. Embora seja possível acelerar ou retardar o tempo de pega utilizando aditivos convencionais em cimentos, as zeólitas possuem propriedades especiais (Bediako *et al.*, 2021; Vissa *et al.*, 2023).

Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor agregado, a pelo menos, uma das três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Auerbach *et al.*, 2003; Ferret, 2004). A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina microporosa que funciona como peneira molecular. Esta estrutura é responsável pela seletividade de forma (Luz, 1995; Ferret, 2004).

Devido as estruturas porosas, as zeólitas têm sido largamente empregadas como adsorvente para captura e separação de CO₂ para fins de armazenamento geológico de carbono.

O trabalho de Gan *et al.* (2020) propõe uma rota sustentável que utiliza a biomassa rica em silício disponível em larga escala, através da utilização simultânea de carbono e silício provenientes da casca de arroz.

No artigo de Zhang *et al.* (2021) foi proposta uma abordagem inovadora que utiliza zeólita MFI como um *proppant* multifuncional e carregador de CO₂ adsorvido para melhorar a recuperação de gás de folhelho (tipo de gás natural que é encontrado em rochas sedimentares chamadas folhelhos), bem como para sequestro e armazenamento de CO₂. Em condições de reservatório, o CO₂ liberado da zeólita pode ser favoravelmente adsorvido pelo querogênio devido ao aumento de temperatura e diminuição da pressão; ao mesmo tempo, pode deslocar o CH₄ adsorvido para melhorar a produção de gás. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de utilizar zeólita como *proppant* e transportador de CO₂ para melhorar a recuperação de gás de xisto.

Conforme Okazaki *et al.* (2019) as empresas JGC Corporation (JGC) e a NGK Insulators, Ltd. (NGK) estão colaborando na criação da maior membrana de Zeólita DDR do mundo, destinada a atender às necessidades práticas de separação de CO₂/hidrocarbonetos nas indústrias de gás natural e recuperação aprimorada de petróleo por CO₂ (CO₂-EOR). A zeólita DDR possui poros nano estruturados ideais para a separação de CO₂/hidrocarbonetos. A NGK desenvolveu uma membrana de zeólita DDR fina e sem defeitos com uma estrutura monolítica. Essa membrana é preparada na superfície interna de um substrato monolítico cilíndrico de alumina com 30 canais, com diâmetro e comprimento de 30 mm e 160 mm, respectivamente. A permeabilidade ao CO₂ atingiu 1973 Barrer, com um fator de separação de CO₂/CH₄ superior a 140 na diferença de pressão transmembrana de 2,5 MPa, utilizando uma mistura binária de gás de 61-67 mol% de CO₂ e 33-39 mol% de CH₄ (metano) a 44-46°C e até 8,0 MPa G como pressão de alimentação. Embora a permeabilidade de CO₂

tenha diminuído para 1154 Barrer na diferença de pressão transmembrana de 7,0 MPa, o fator de separação de CO₂/CH₄ ainda permaneceu alto, em torno de 90.

Com base nos resultados experimentais, Okazaki *et al.* (2019) fizeram uma avaliação da possível utilização da membrana de zeólita do tipo DDR em comparação com a membrana convencional de polímero para um processo de recuperação de CO₂ em projetos de CO₂-EOR, onde o CO₂ é frequentemente separado do gás associado para reutilização. Foi assumido que o gás associado continha 70 mol% de CO₂ e 30 mol% de CH₄ a uma pressão de 4,0 MPa G, enquanto a especificação de pureza de CO₂ no gás permeado era de 95 mol% a uma pressão de 0,3 MPa G. Quando o gás associado foi tratado usando um processo de membrana em estágio único, apenas 49% do CO₂ foi recuperado por uma membrana com um fator de separação CO₂/CH₄ de 12,5, semelhante a uma membrana típica de polímero. Por outro lado, membranas com fatores de separação CO₂/CH₄ de 80-100 poderiam recuperar 98-99% do CO₂, enquanto mais de 96 mols% de pureza de CH₄ foi obtida no lado de retenção.

Este estudo de simulação indicou que uma membrana altamente seletiva, como a membrana de zeólita do tipo DDR, pode recuperar não apenas CO₂ de alta pureza para projetos de CO₂-EOR, mas também tornar o CH₄ disponível para uso ou venda, trazendo benefícios adicionais aos operadores de CO₂-EOR (Okazaki *et al.*, 2019).

3.8. Degradação Química em Presença de CO₂ da Pasta de Cimento de Poços de Petróleo

A tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) é usada globalmente para reduzir a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂, na atmosfera. Ela tem sido amplamente aceita desde que foi bem-sucedida há 30 anos, quando CO₂ foi injetado e armazenado em um aquífero no fundo do Mar do Norte. Para armazenar o CO₂ em camadas abaixo da superfície, são considerados reservatórios esgotados, aquíferos salinos e camadas de carvão, enquanto poços fechados são usados para a injeção do CO₂. No entanto, o cimento comumente usado para selar os intervalos de injeção, conhecido como cimento para poços, classe G ou classe H, pode

ser enfraquecido e afetar a integridade devido à reação com o CO₂ supercrítico (scCO₂) nos locais de armazenamento, especialmente por causa da presença de portlandita, um componente alcalino no cimento.

Diversos métodos têm sido propostos para tornar o cimento mais resistente ao ataque do scCO₂, como a utilização de materiais pozolânicos, redução da relação água/cimento, uso de cimentos não Portland, adição de aditivos especiais como látex e dispersão de nanomateriais (Tiong *et al.*, 2020; Batista *et al.*, 2023, Schemmer *et al.*, 2023). No entanto, algumas dessas abordagens apresentaram limitações quando testadas em laboratório ou em escala real. Por exemplo, o uso excessivo de materiais pozolânicos pode resultar em baixa resistência, e uma baixa relação água/cimento pode aumentar a densidade e causar rachaduras. Além disso, cimentos não Portland não são duráveis contra o ataque do CO₂ supercrítico, e aditivos especiais podem ser caros ou se degradar em ambientes de alta temperatura e ácidos (Tiong *et al.*, 2020).

A injetividade de um local de armazenamento, por sua vez, é definida para garantir que o CO₂ possa ser injetado em uma taxa desejada. Essa taxa pode ser aprimorada por meio de técnicas especiais, mas muitas vezes o próprio reservatório apresenta um limite para a quantidade de CO₂ que pode ser injetada (Raza *et al.*, 2015). O confinamento é o último e provavelmente o parâmetro mais importante, desempenhando um papel significativo no sucesso da prática de armazenamento. A avaliação do confinamento deve ser realizada nas fases iniciais, pois o vazamento de CO₂ pode contaminar recursos de água doce e ter efeitos adversos na vegetação, meio ambiente, animais e pessoas, quando atinge a superfície (Zhang e Bachu, 2010). Esse vazamento não ocorre apenas por meio de fissuras ou fraturas nas camadas de cobertura, mas também podem acontecer por meio de falhas microanulares criadas devido à alteração ou degradação do cimento exposto ao CO₂ supercrítico.

De acordo com Aiken *et al.* (2009), para que ocorra o vazamento de CO₂, é necessário que três condições sejam satisfeitas: a existência de uma fonte de CO₂ (por exemplo, CO₂ injetado), uma força motriz para impulsionar o CO₂ (como a orientação diferencial ou empuxo), e um caminho para o vazamento (que pode ser um poço com defeitos). Em relação ao caminho de vazamento, este pode ter várias formas, incluindo

falhas na cimentação, falha no revestimento do tubo ou falha no processo de abandono do poço. As possíveis formas de vazamentos na região do poço são: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimento como um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f), conforme ilustrado na Figura 3.21 (Gasda, 2004).

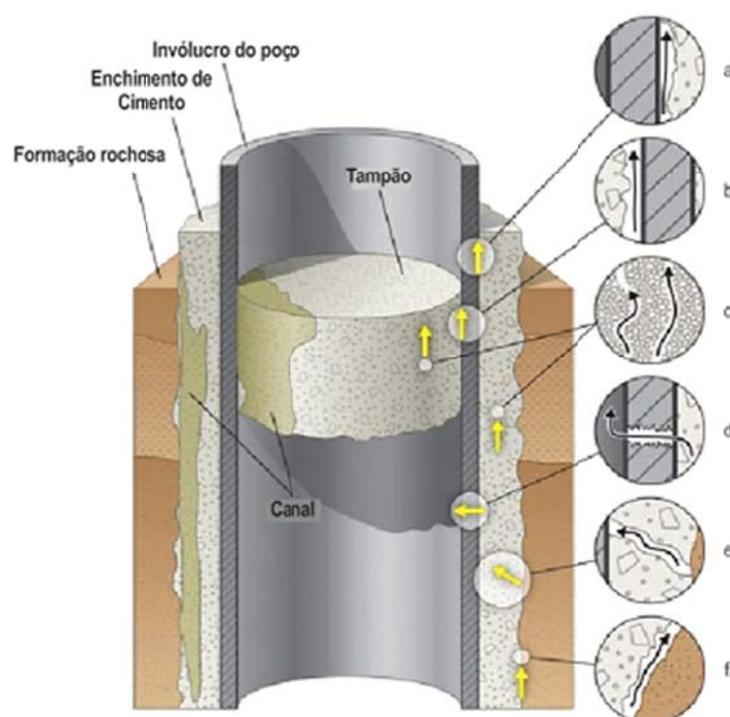


Figura 3.21 - Formas possíveis de vazamentos na região do poço: entre o tubo de revestimento e o cimento (a); entre o plugue de cimento e o revestimento (b); através dos poros do cimento como um resultado da degradação do cimento (c); através do revestimento como resultado da corrosão (d); através de fraturas no cimento (e), e entre o cimento e a rocha (f). Fonte: Schlumberger (1990).

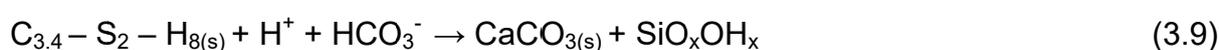
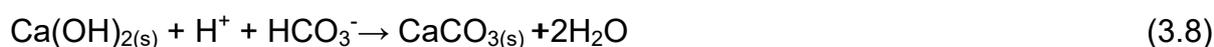
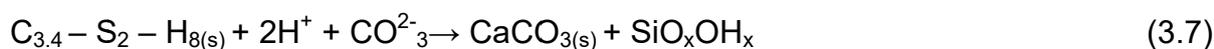
O processo de degradação da pasta de cimento na presença de CO_2 supercrítico dissolvido na água foi descrito por Barlet-Gouédert *et al.* (2007) e Kutchko *et al.* (2007). Conforme mencionado anteriormente, após a mistura do cimento com água, é formada uma pasta que é composta por produtos hidratados, sendo que os mais importantes no processo de degradação são o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A pasta de cimento na presença de CO_2 sofre um processo de degradação em duas etapas principais. A primeira é a carbonatação, na qual o CO_2 dissolvido na água reage com o hidróxido de cálcio e com o silicato de

cálcio hidratado da pasta de cimento, produzindo uma região de alta porosidade e de propriedades mecânicas inferiores (zona de dissolução, Figura 3.23). Logo após, ocorre a reação dos íons de cálcio com o CO_2 dissolvido em água, precipitando carbonato de cálcio (CaCO_3) nos poros da pasta, resultando em um material de baixa porosidade, alta dureza e boas propriedades mecânicas (região carbonatada, Figura 3.22).



Figura 3.22 - Alterações microestruturais na pasta de cimento Classe G após reações com CO_2 . Fonte: Dalla Vecchia (2009).

As principais reações químicas envolvidas são: a reação de carbonatação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), produzindo carbonato de cálcio e água (Reação 3.6), a reação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com o CO_2 dissolvido em água, produzindo carbonato de cálcio, sílica e água (Reação 3.7), a reação do carbonato de cálcio com os íons de cálcio, produzindo mais carbonato de cálcio (Reação 3.8) e a reação do carbonato de cálcio com a sílica, produzindo sílica gel e mais carbonato de cálcio (Reação 3.9). O conhecimento destas reações é fundamental para o entendimento do processo de degradação da pasta de cimento na presença de CO_2 e para o desenvolvimento de tecnologias de proteção e preservação do material.



As reações químicas ocorridas na etapa de bicarbonatação da pasta de cimento são representadas a seguir (Equações 3.10 a 3.12).



Diferentes métodos para avaliar a degradação têm sido usados produzindo diferentes resultados sobre o comportamento do cimento de poço de petróleo na presença de CO_2 . Algumas alternativas para minimizar a degradação da pasta de cimento por CO_2 também em sido descritas na literatura como o trabalho de Sathsarani *et al.* (2023).

O uso de cimentos não-Portland, que consomem relativamente menos energia durante o processo de fabricação, são alternativas como no desenvolvimento de aglutinantes mais sustentáveis para infraestruturas, com baixas emissões de dióxido de carbono (CO_2). Reduzir a quantidade de Carbonato de Cálcio (CaCO_3) na matéria-prima do cimento, diminuir as emissões de combustão de combustível, melhorar a eficiência de fabricação e reduzir a quantidade de clínquer de cimento são algumas soluções possíveis para alcançar critérios de cimento sustentável. O cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA) é considerado um cimento de baixo carbono porque a formação de sua fase principal de hidratação ocorre em temperaturas 150-200°C mais baixas do que o cimento Portland comum (CPC). Isso faz com que a produção de CSA tenha uma pegada de CO_2 menor em até 35% em comparação com CPC. Além disso, a fase de ganho de resistência do CSA é o sulfoaluminato de cálcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}/\text{C}_4\text{A}_3$), que contém 27,6% de óxido de cálcio (CaO) em comparação com CPC. A natureza do clínquer de CSA também torna sua moagem mais fácil do que a do clínquer CPC (Sharma *et al.*, 2023).

No estudo de Barriá *et al.* (2022) foi examinado o comportamento do cimento de poço de petróleo Classe G em contato com CO_2 supercrítico, com o objetivo de verificar se poços perfurados em locais de armazenamento de carbono poderiam se

tornar caminhos potenciais de vazamento na presença de fluidos contendo CO₂ e sob o impacto das mudanças nas tensões subterrâneas. Os núcleos de cimento foram submetidos à cura em água saturada de cal por 28 dias a uma temperatura de 20°C e pressão atmosférica, antes de serem expostos a CO₂ supercrítico sob uma pressão de 20 MPa e a uma temperatura de 90°C por 30 dias. A profundidade de penetração da frente de carbonatação e a mudança nas propriedades mecânicas do núcleo de cimento foram medidas ao longo do tempo. Além disso, foi realizada uma modelagem numérica para simular as alterações ocorridas nos núcleos de cimento.

Os resultados indicaram que a precipitação de carbonatos de cálcio reduziu a porosidade nas camadas mais externas dos núcleos de cimento, levando a uma mudança na distribuição de tamanho de poros. No entanto, contrariando as expectativas, a redução na porosidade não melhorou a resistência geral das amostras de cimento. A queda na resistência das amostras pode ser atribuída à estrutura amorfa dos carbonatos precipitados ou à baixa aderência entre eles e as paredes sólidas dos poros, bem como à alta degradação dos silicatos de cálcio hidratados.

3.8.1. Pastas de Cimento com Adição de Cinzas Volantes e Degradação por CO₂

Kutchuko *et al.* (2009) estudaram os efeitos de cinzas volantes, tipo F (alto teor de sílica), em cimento classe H para vedação de poços em operações em campos de petróleo e gás. Duas misturas cinza volante-cimento, 35:65 e 65:35 (v/v), foram expostas ao CO₂ supercrítico e salmoura (*brine*) saturada de CO₂ a uma temperatura de 50°C e pressão de 15 MPa. A extrapolação da taxa de carbonatação para a mistura 35:65 foi de uma profundidade de 170-180 mm após 30 anos, tanto o meio de salmoura saturada com CO₂ quanto para o CO₂ supercrítico, como ilustra a Figura 3.23.

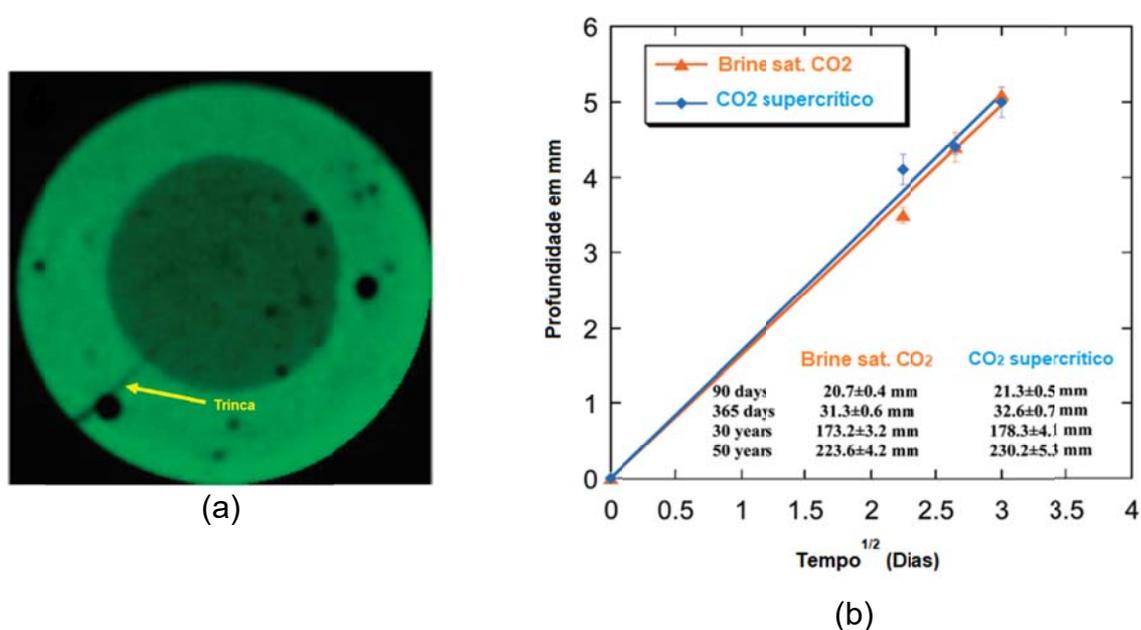


Figura 3.23 - a) Imagem de microtomografia de uma amostra de cimento classe H com adição de cinza volante após exposição ao CO₂. b) Profundidade da carbonatada em função do tempo de exposição ao CO₂ para a composição de 35:65 de cinza-cimento. Fonte: Kutchuko *et al.* (2009).

Em todos os casos testados a taxa de carbonatação observada foi notavelmente maior no cimento com cinza volante em comparação com o cimento puro Classe H. No entanto, a alteração das propriedades químicas do cimento não se refletiu de forma tão significativa em mudanças nas propriedades físicas e na lixiviação de cálcio na mistura pozolânica. Os sistemas de cimento com cinzas carbonataram e o CaCO₃ precipitou nos poros não havendo descalcificação completa como observado em cimento puro. Desta forma, a permeabilidade foi mantida baixa, (bem abaixo do recomendado pela API para uma boa vedação). Observaram uma fratura do cimento ao removê-lo do vaso de pressão, mas não foi possível tirar conclusões definitivas em relação ao fraturamento do cimento. Zhang e Talman (2014) também estudaram a reação de carbonatação do cimento (classe G) utilizando duas misturas de cimento/cinza volante em solução salina com NaCl 0,5 M a 53 °C e 10 MPa, com tempos de reação diferentes. Os resultados dos testes de degradação indicaram que este material pozolânico pode ser útil no reforço de cimento, melhorando a resistência a degradação por CO₂.

Zhang *et al.* (2014) avaliaram a taxa de ataque de H₂S e CO₂ em cimento de poço Classe H modificado com cinza volante (tipo F) sob condições de sequestro geológico de carbono. Observaram que o H₂S penetra no cimento modificado com

cinza volante mais rapidamente do que o CO₂ em meio aquoso. Ao contrário, em ambiente de H₂S e CO₂ supercrítico úmido as taxas de penetração semelhantes no cimento modificado com pozolana.

Hazem *et al.* (2020) estudaram as características mecânicas e microestruturais de pastas de cimento de poço classe G incorporando cinzas volantes ou sílica ativa em condições elevadas temperaturas. A mistura com 5% em peso de cinzas volantes ou sílica ativa produziram microestruturas altamente compactas e foram benéficas para propriedades mecânicas, minimizando a retrogressão térmica e suprimindo a transformação indesejável do CSH amorfo para a fase cristalina do silicato α -dicálcio hidratado (α -C₂SH). A cinza volante apresentou melhor desempenho que a sílica ativa.

A perfuração de poços com pressão de formação anormalmente baixa requer o uso de mistura de baixa densidade, sendo que neste caso a densidade das pastas não deve exceder 1,65 g/cm³. Uma forma de alcançar este critério é adicionando cinzas volantes, zeólitas, ou outros materiais leves. Contudo, o uso de cinza volante como componente da pasta de cimento promoveu separação de água. Neste estudo, constatou-se que o uso de zeólita em combinação com metacaulim proporcionou alcançar melhores propriedades reológicas para aplicação neste tipo de poço de petróleo, além de permitir alcançar melhores propriedades físico-mecânicas (Marshdi *et al.*, 2018).

Jani *et al.* (2021) investigaram o uso de cimento alternativo (cimento álcalis ativado à base de cinzas volantes, classe C) para poços de armazenamento de CO₂. Observaram que a resistência à compressão do cimento álcalis ativado à base de cinzas volantes foi muito baixa em comparação com o cimento Portland de classe H, sendo este efeito atribuído à temperatura elevada de cura das pastas com cinzas volantes. A Tabela 3.3 resume as resistências à compressão das pastas para diferentes tempos de cura. Embora as resistências à compressão estivessem acima da faixa aceitável pela API, os autores sugeriram que seria necessário determinar uma nova formulação de cimento à base de cinzas volantes que atenda às necessidades de aplicações em poços de temperatura mais alta. Quanto ao desempenho em ambiente rico em CO₂, ambos os tipos de cimento não apresentaram alterações importantes na densidade, e a superfície do cimento de cinzas volantes não teve mudança significativa

após a exposição ao CO₂. Entretanto, a resistência à compressão do cimento de cinzas volantes diminuiu pouco, enquanto a do cimento Portland foi reduzida significativamente após a exposição ao CO₂ (Figura 3.24). Contudo, a resistência à compressão de cada cimento diminuiu à medida que a pressão parcial de CO₂ aumentou e com exposição mais longa ao CO₂ (14 dias).

Tabela 3.3 - Resistências à compressão para pasta de cimento com e sem cinzas volantes, sem exposição ao CO₂, curados a 43,3°C e pressão atmosférica para diferentes idades. Fonte: Adaptado de Jani *et al.* (2021).

Resistência à compressão em psi (MPa)			
Tempo total de cura (Dias)	6	10	17
Cimento Portland	5.111 (35,23)	5.850 (40,33)	6.773 (46,69)
Cinzas volantes cimento classe C	1.464 (10,09)	1.628 (11,22)	1.733 (11,94)

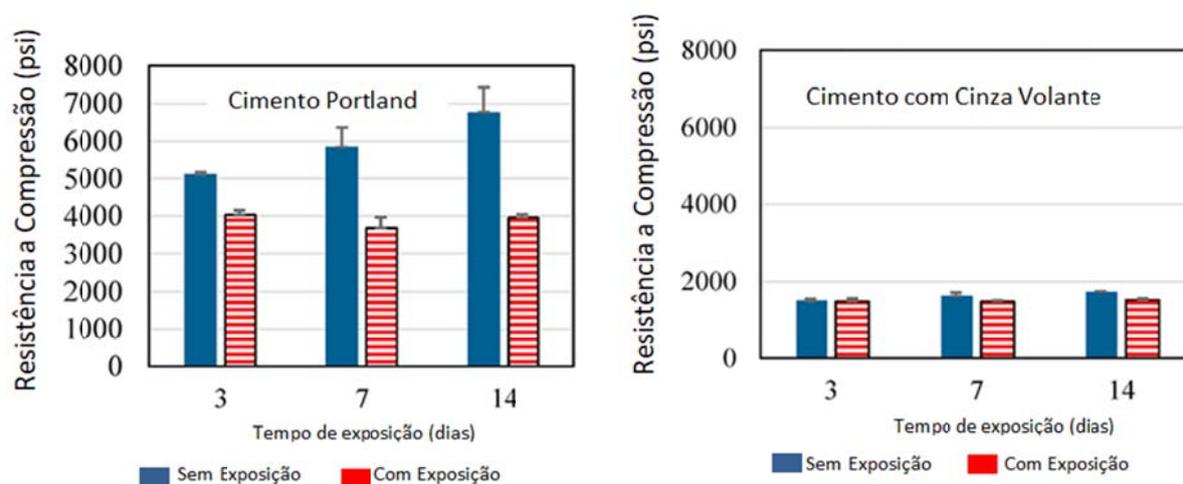


Figura 3.24 - Resistência à compressão dos cimentos Portland com cinzas volantes antes e após exposição a 1500 psi (10,34 MPa) de CO₂. Fonte: Adaptado de Jani *et al.* (2021).

Samarakoon *et al.* (2021) avaliaram as propriedades de cimentos ativados por álcali (AACs) de um a quatro componentes com baixo e alto teor de cálcio como alternativa ao cimento de poço artesiano Portland em condições de reservatório. AACs compostos por cinza volante/escória foram expostos a CO₂ saturado (SAT) e supercrítico (SUP) durante 28 dias, e foram caracterizados através de testes de resistência à compressão, difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observado que as propriedades de resistência dos AACs aumentaram com o aumento do teor de escória de 40% (AACs com baixo teor de

cálcio) a 100% (AACs com alto teor de cálcio) em peso do aglutinante sob ambas as condições, SAT e SUP. A aragonita foi o principal polimorfo de CaCO_3 (carbonato de cálcio) presente em todos os AACs, independentemente das condições de exposição ao CO_2 , e AACs com 100% de escória apresentaram o maior teor de aragonita. Verificou-se que o conteúdo da fase amorfa diminuiu enquanto o CaCO_3 cristalino aumentou em AACs carbonatados com o aumento do teor de escória, resultando em uma microestrutura densa nos AACs com alto teor de cálcio.

Foi observado o selamento de microfissuras e poros em AACs com alto teor de cálcio devido a precipitação acelerada de CaCO_3 reduzindo a porosidade total. AACs com baixo teor de cálcio apresentaram uma microestrutura carbonatada mais altamente porosa do que AACs com alto teor de cálcio sob as condições de SAT e SUP.

O estudo de Sathsarani *et al.* (2023) teve como objetivo fornecer uma análise comparativa entre o uso do cimento Portland (CPC) e geopolímeros baseados em cinzas volantes (CV) no contexto do sequestro de dióxido de carbono (CO_2). O estudo avaliou o comportamento do cimento geopolimérico baseado em CV com relação à sua composição química, o impacto das condições de preparação no comportamento mecânico dos geopolímeros e a permeabilidade de CO_2 através do cimento geopolimérico. Além disso, foi apresentada uma meta-análise para desenvolver modelos estatísticos que possam prever as propriedades hidromecânicas do geopolímero baseado em CV relevantes para o processo de sequestro de CO_2 , tais como densidade seca, resistência à compressão, deformação de retração autógena e permeabilidade ao CO_2 . O desenvolvimento da resistência à compressão para diferentes condições da cura é mostrado na Tabela 3.4. As amostras com CPC apresentaram ganho de resistência inicial relativamente rápido em comparação com as amostras de geopolímero para cura em ambiente.

Tabela 3.4 - Desenvolvimento da resistência à compressão para as condições de cura ambiente e a vapor. Fonte: Adaptado de Sathsarani *et al*, (2023).

Resistência de Compressão	Cimento Portland Comum (CPC)		Geopolímero baseado de Cinza Volante (CV)- Classe F	
	Ambiente de cura a vapor (MPa)	Cura ambiente (MPa)	Ambiente de cura a vapor (MPa)	Cura ambiente (MPa)
1 dia	22,50	9,10	42,30	--
3 dias	--	--	--	2,00
7 dias	28,00	35,40	42,30	7,20
28 dias	38,10	43,70	44,00	35,50

3.8.2. Pastas de Cimento com Adição de Zeólitas e Degradação por CO₂

A pesquisa de Broni-Dediako *et al.* (2021) teve como objetivo avaliar o desempenho da nano zeólita fresca, de formato esférico e de tamanho médio de partícula de 100 nm, como aditivo para operações de cimentação de poços de petróleo rasos. As nano zeólitas foram obtidas da Refinaria de Petróleo de Tema, em Gana, sendo que o tipo de zeólita não foi especificado. Uma imagem de MEV da nano zeólita fresca é mostrada na Figura 3.25.

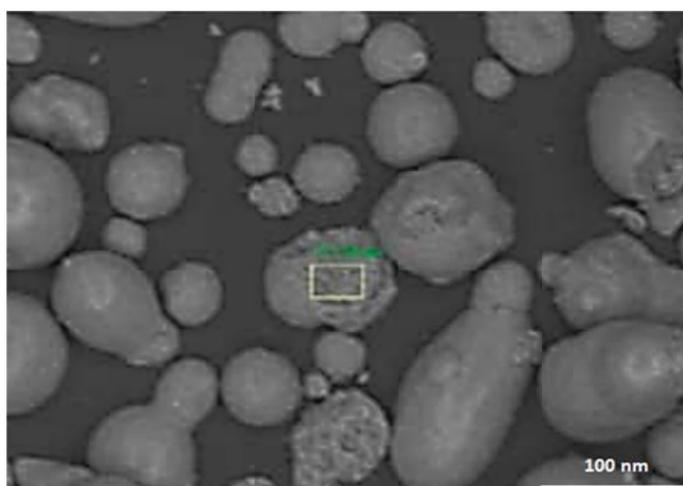


Figura 3.25 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da nano zeólita fresca.

Fonte: Adaptado de Broni-Bediako *et al.* (2021).

Testes de laboratório foram realizados em uma pasta de cimento base, misturada com diferentes concentrações de nano zeólita, variando de 1% em peso de cimento (*bwoc- by weight of cement*) a 3%, a uma temperatura de circulação no fundo

do poço (BHCT) de 80°F (27°C), para determinar propriedades físicas como resistência à compressão, tempo de espessamento, reologia, fluido livre e perda de fluido. Os resultados de resistência à compressão são mostrados na Figura 3.26, onde pode-se observar que a resistência à compressão das pastas de cimento melhorou significativamente em 24 horas em comparação com o período de cura de 12 horas a 87°F (31°C).

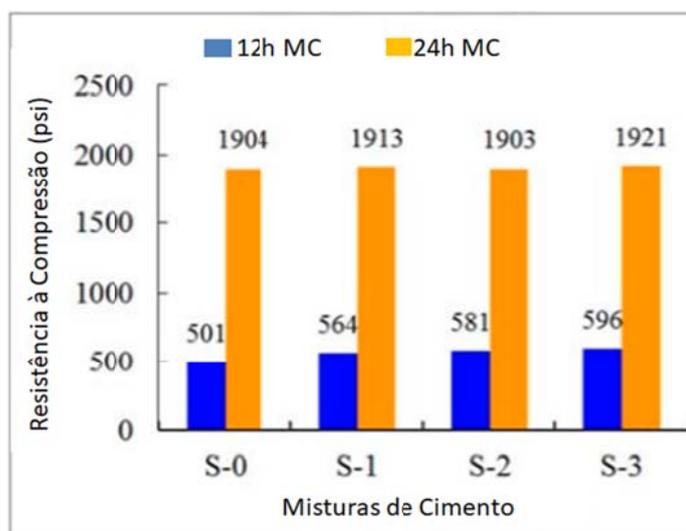


Figura 3.26 - Resistência à compressão da pasta de cimento misturada com diferentes concentrações de nano zeólita fresca a 87°F (27°C) por 12 e 24 horas. Fonte: Adaptado de Broni-Bediako *et al.* (2021).

À medida que a concentração de nano zeólita fresca aumentou, menos tempo foi necessário para atingir resistência de 50 psi (0,35 MPa), 100 psi (0,69 MPa) e, o mais importante, 500 psi (5,5 MPa), que são necessários para as operações de perfuração. O aumento na concentração de nano zeólita fresca a 80°F (27°C) resultou em um aumento no tempo de espessamento de todas as pastas de cimento. Isso mostra que a nano zeólita fresca tem um alto efeito de retardo de hidratação. Em geral, a adição de nano zeólita fresca de 1% bwoc a 3% bwoc melhorou a capacidade de transporte de todas as pastas de cimento. Os resultados dos testes também mostraram que o aumento das concentrações de nano zeólita fresca resultou em uma diminuição nos valores das propriedades reológicas, o que é característico de um dispersante. Os valores de viscosidade plástica apresentaram uma tendência crescente com o aumento da concentração de nano zeólitas. Todas as pastas de cimento apresentaram valores abaixo de 100 cP e, portanto, são bombeáveis. A adição de nano zeólita fresca à pasta

de cimento base aumentou o fluido livre das pastas de cimento, mas não teve nenhum efeito na perda de fluido (Broni-Dediako, 2021).

Sedic *et al.* (2015) propuseram o uso de zeólita natural (clinoptilolite) como aditivo para cimentação de poços para injeção de CO₂. Devido sua natureza pozolânica, a zeólita pode reagir com o Ca(OH)₂ do cimento para formar ainda mais produtos de hidratação secundária, reduzindo assim a suscetibilidade de cimento ao ataque de CO₂. Porém, o desempenho da pasta de cimento com adição de zeólitas em meios ricos em CO₂ a HPHT não foi investigada.

Baig (2017) estudou a influência da adição de zeólita com tamanho de partícula nano e micrométrica e em diferentes porcentagens à pasta de cimento classe G para poços de petróleo. O tipo da zeólita empregada não foi especificada pelo autor. Concluiu que as nano zeólitas aumentam a resistência à compressão com melhoria nas propriedades de durabilidade do cimento. Observou também a aceleração do desenvolvimento da resistência à compressão e a produção de uma microestrutura mais densa capaz de atuar como uma barreira mais eficiente para a migração de fluidos corrosivos. Posteriormente, patenteou um método para produção de cimento com adição de nano zeólitas para uso em poços de HPHT.

Trabits *et al.* (2019) desenvolveram um cimento para aplicação em poços geotérmicos (*geothermal wells*), denominado FlexCem, que demonstrou capacidade de autocura não apenas em altas temperaturas hidrotérmicas de 300°C, mas também em temperatura moderada, 100°C, recuperando 120% de sua resistência após curta cura de 8 dias. O FlexCem superou claramente a mistura de cimento Portland (OCP) com sílica em testes de resistência à ácidos, mantendo a integridade por 28 dias a pH de 0,2 e 90°C. Este excelente desempenho do FlexCem foi explicado pela diminuição no teor de cálcio e das reações pozolânicas da zeólita natural do tipo ferrierita.

Sedic *et al.* (2020) apresentaram os resultados da sua pesquisa sobre dois tipos de ligantes que têm potencial para resistir à corrosão pelo CO₂: (1) cimento Portland parcialmente substituído por 20, 30 e 40% em peso de zeólita (clinoptilolita) e misturado com látex de estireno-butadieno (SB) e (2) geopolímero baseado em

misturas de cal-escória e cal-pozolana. As amostras foram colocadas em uma autoclave, cobertas com água, aquecidas até 100°C e pressurizadas com 7 MPa de CO₂ para simular o ambiente de CO₂ no poço na Croácia. A partir dos testes de resistência à compressão, porosidade, permeabilidade e alcalinidade, bem como das análises termogravimétricas, de difração de raios X e microestruturais de MEV de amostras com diferentes profundidades de penetração de CO₂ foram discutidos os mecanismos de carbonatação.

Os compósitos Portland-Zeólita foram considerados como potenciais sistemas de cimento resistentes ao CO₂, com taxas de substituição abaixo do mínimo testado de 20% em peso, pois taxas excessivas de substituição resultaram em aumento de porosidade e permeabilidade. Já os compósitos geopoliméricos baseados na ativação da cal não apresentaram as propriedades necessárias para a aplicação na cimentação de poços de injeção de CO₂. Os polimorfos de carbonato de cálcio precipitaram-se em todas as amostras, mas preferencialmente em misturas com matérias-primas mais ricas em cálcio. Uma reprecipitação de carbonato de cálcio preencheu a porosidade preferencialmente na camada superficial de 0,5 mm das amostras à base de cimento Portland, devido à difusão para fora do cálcio no estágio inicial da carbonatação. A resistência à compressão antes e após 80 dias de exposição das amostras a um ambiente com água saturada com CO₂ (7 MPa e 100 °C) é mostra na Tabela 3.5.

Vissa *et al.* (2023) realizaram um estudo referente a adição de zeólitas naturais do tipo ferrierita (FER) no cimento para poços classe H visando a aplicação para plugues que estão sujeitos a choques térmicos e mecânicos, altas temperaturas e meios agressivos. Os autores relataram o interesse pela adição de zeólitas pela propriedade de auto reparação que seria útil quando da ocorrência de falhas ou microfraturas no cimento. Foram produzidas pastas com adições de 5%, 15% e 30% de zeólitas Ferrierita em cimentos Classe-H, sendo observada uma melhora na resistência à compressão com a presença de zeólitas. Este incremento na resistência foi atribuído à estrutura cristalina porosa da zeólita que proporciona uma grande área superficial para que ocorra a hidratação. O teor de zeólitas que proporcionou alcançar os melhores resultados foi de 5%.

Tabela 3.5- Resistência à compressão antes e após (80 dias) de exposição das amostras a um ambiente com água saturada com CO₂ (7 MPa e 100°C). Antes da exposição as amostras foram curadas por 30 dias em um banho de água a 80°C e pressão atmosférica. PC = Cimento Portland. 20,30,40 = Porcentagem de zeólitas. Geopolímero baseado em misturas de cal-escória (L-S) e cal-pozolana (L-P).

Fonte: Adaptado de Sedic *et al.* (2020).

Amostras	PC	PC20	PC30	PC40	L-S	L-P
	Resistência à Compressão (MPa)					
Antes	25.4 ± 2.4	37.6 ± 6.4	32.4 ± 6.1	27.5 ± 1.7	7.2 ± 0.4	4.3 ± 0.0
	21.8 ± 3.2	20.8 ± 2.5	19.0 ± 1.5	15.6 ± 0.8	10.8 ± 0.4	0 ± 0

Luo *et al.* (2023) conduziram uma investigação sobre o impacto da liberação e sequestro *in-situ* de CO₂ na resistência à compressão, volume de vazios permeáveis, mudança de fase, reação de hidratação e micro morfologia de argamassas de cimento.

Para esse estudo, foram utilizadas duas zeólitas do Tipo A de Linde (LTA) com dimensões de micro poros de 5 Å e 4 Å, denominadas zeólitas LTA 5A e 4A, respectivamente, como transportadoras de CO₂. A zeólita 4A é do tipo sódica enquanto a zeólita do tipo 5A é cálcica. Ao incorporar 3-12% em peso de zeólitas LTA 5A e 4A nas argamassas, verificaram um aumento na resistência à compressão em 1 dia. Entretanto, o uso exclusivo da zeólita LTA 5A apresentou apenas pequenas contribuições para as resistências à compressão em 7 e 28 dias, enquanto o uso exclusivo da zeólita LTA 4A levou à deterioração dessas resistências em 7 e 28 dias. As análises microestruturais revelaram que a adição de zeólitas LTA promoveu a hidratação do cimento e melhorou o comprimento médio da cadeia (MCL) de hidratos de aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H). No entanto, essa adição também introduziu inúmeros pontos fracos e, em alguns casos, até mesmo uma estrutura porosa na matriz de cimento, como ilustram as Figuras 3.27 e 3.28.

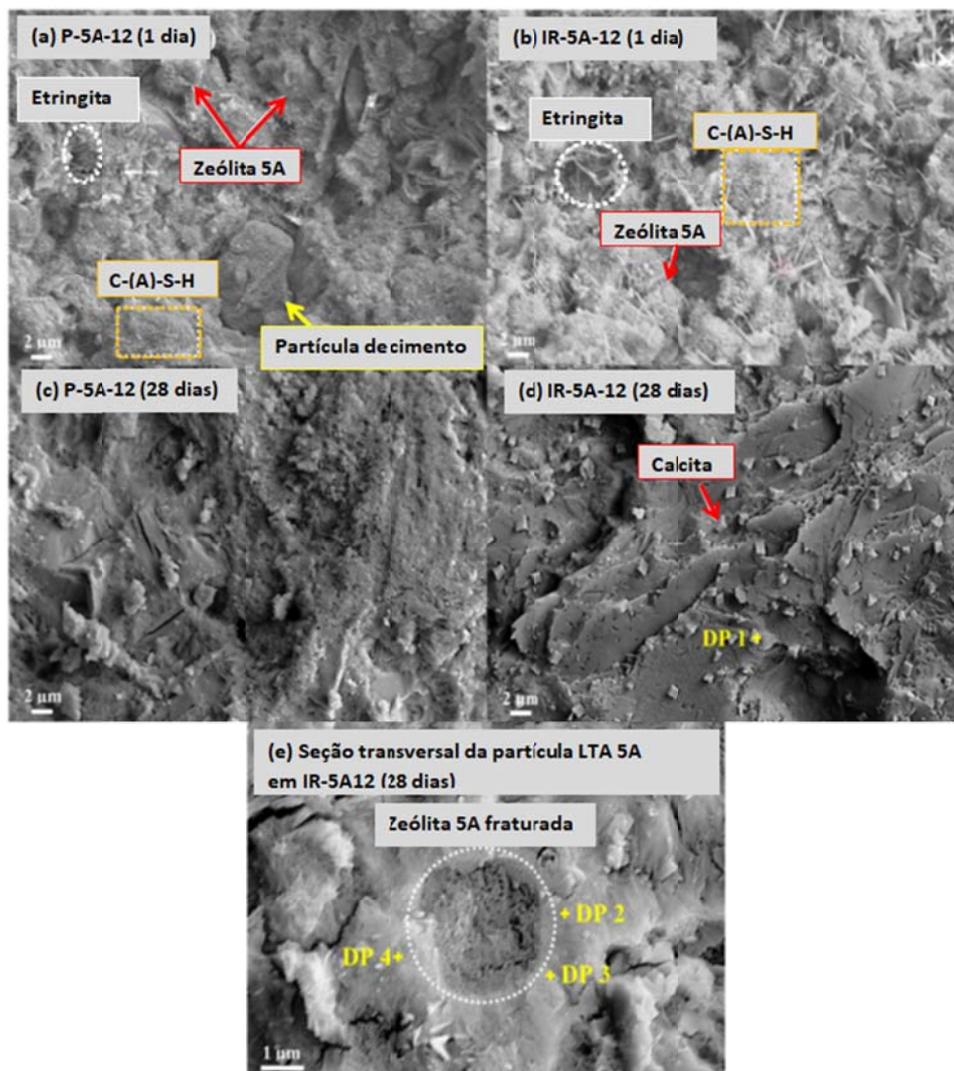


Figura 3.27 – Imagens de MEV da microestrutura de pastas de cimento com zeólita LTA 5A.
 Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2023).

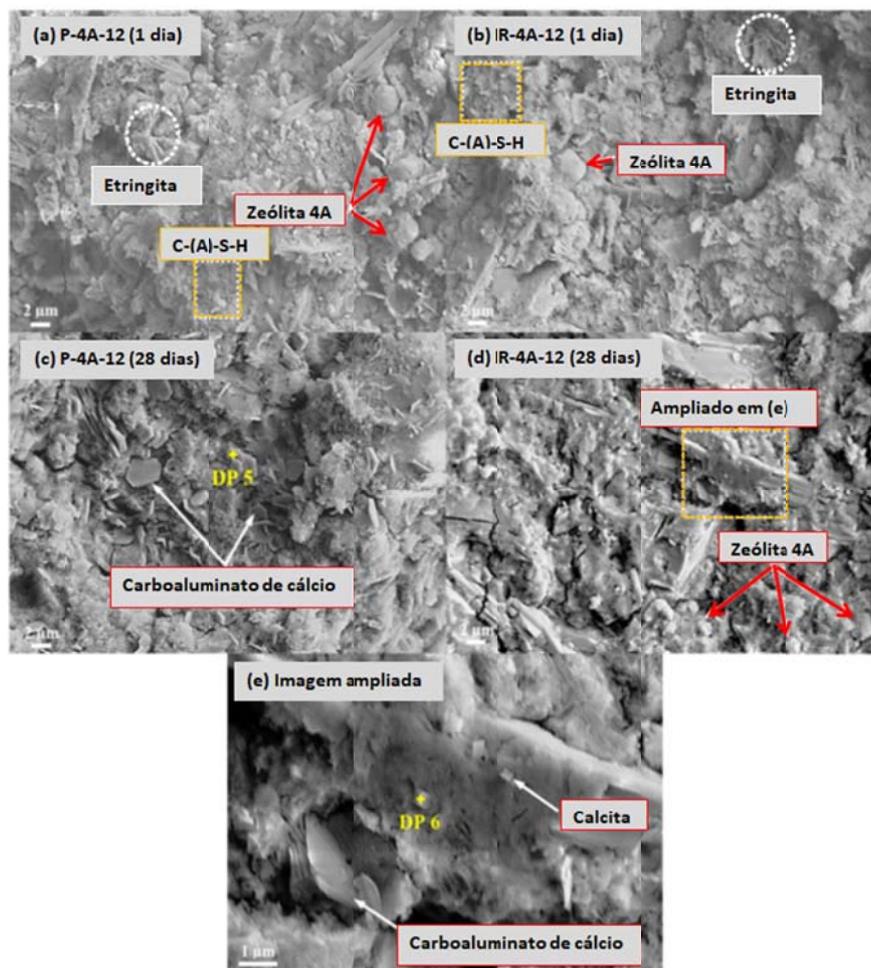


Figura 3.28 - Imagens de MEV da microestrutura de pastas de cimento com zeólita LTA 4A. Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2023).

Por outro lado, a liberação *in-situ* de CO_2 através das zeólitas LTA teve um efeito positivo significativo nas resistências à compressão das argamassas em diferentes idades (Figura 3.23), facilitando ainda mais a evolução da hidratação e melhorando o MCL de C-A-S-H. Além disso, a liberação *in-situ* de CO_2 resultou em um aumento do conteúdo de carbonatos de cálcio. Especificamente, as amostras contendo 12% em peso de zeólitas LTA 5A e 4A apresentaram aumentos de 5,3% e 4,8%, respectivamente, no teor de carbonato de cálcio. Esse fenômeno levou a distribuições homogêneas de calcita com tamanhos de grãos na faixa de 150-600 nm. Concluiu-se que a zeólita LTA 5A se destacou em relação à zeólita LTA 4A no que diz respeito à absorção de CO_2 e às correspondentes propriedades mecânicas. A Figura 3.29 mostra a resistência à compressão de argamassas misturadas com diferentes teores de zeólita 5A LTA e zeólita 4A LTA.

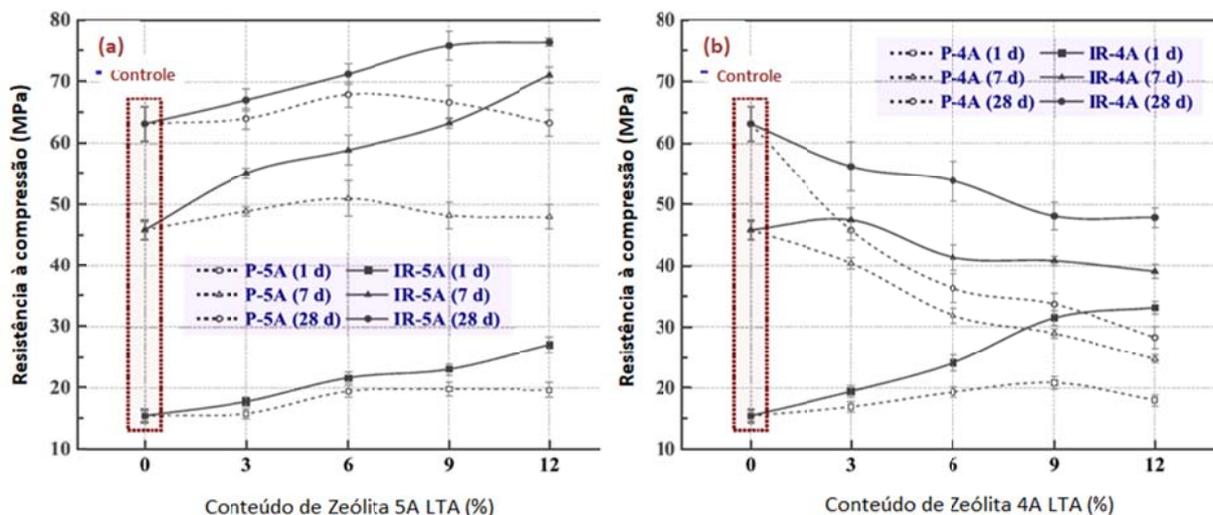
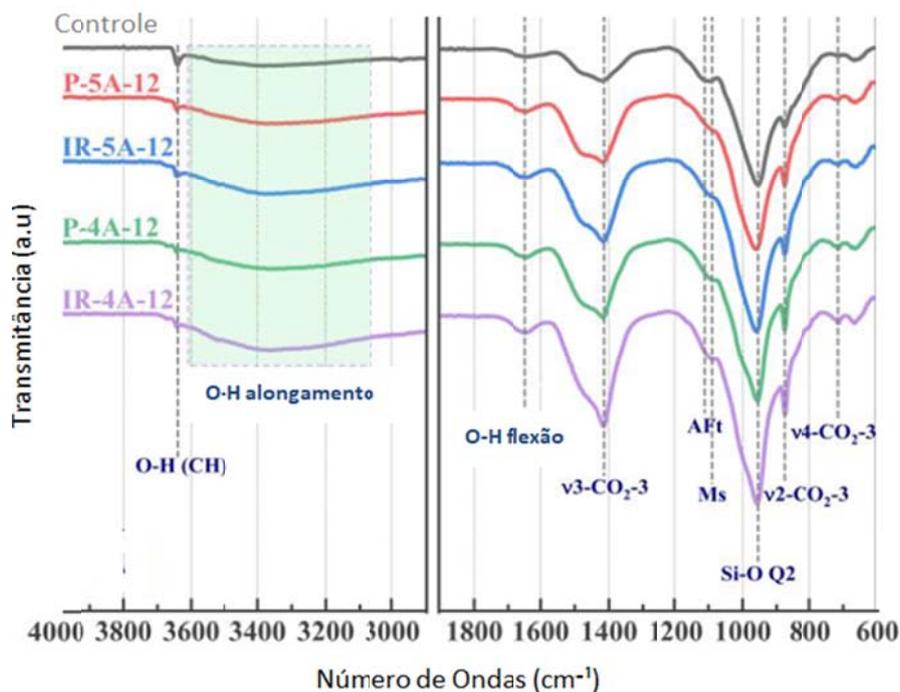


Figura 3.29 - Resistências à compressão das argamassas misturadas com diferentes teores de (a) zeólita 5A e (b) zeólita 4A. Nota: As curvas conectando as medições são desenhadas apenas para orientação visual. Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2023).

As Figuras 3.30 e 3.31 mostram os espectros ATR-FTIR de pastas de cimento com 7 dias, os perfis termogravimétricos e conteúdo das fases de C-H e C-C de pastas de cimento com 28 dias, respectivamente, de argamassas misturadas com diferentes teores de zeólita 5A LTA e zeólita 4A LTA. No perfil termogravimétrico a decomposição das fases ocorre da seguinte forma: Na Fase I ocorre a desidratação do cimento referindo-se à reação térmica em que a água presente no cimento é liberada como vapor de água devido ao aumento de temperatura. Já na Fase II os grupos hidroxila (OH) como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH) são desidroxilados, ou seja, perdem a sua estrutura de hidroxila e são liberados como água na forma de vapor. E na Fase III o dióxido de carbono (CO_2) é liberado do material cimentício devido à decomposição de carbonatos presentes na amostra.



(a)

Controle	Sem Zeólitas
P-5A-12	Incorporadas com zeólitas 5A sem CO ₂
P-4A-12	Incorporadas com zeólitas 4A sem CO ₂
IR-5A-12	Incorporadas com zeólitas 5A impregnado com CO ₂
IR-4A-12	Incorporadas com zeólitas 4A impregnado com CO ₂

(b)

Figura 3.30 - a) Espectros ATR-FTIR de pastas de cimento com e sem zeólitas aos 7 dias e b) especificação das pastas. Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2023).

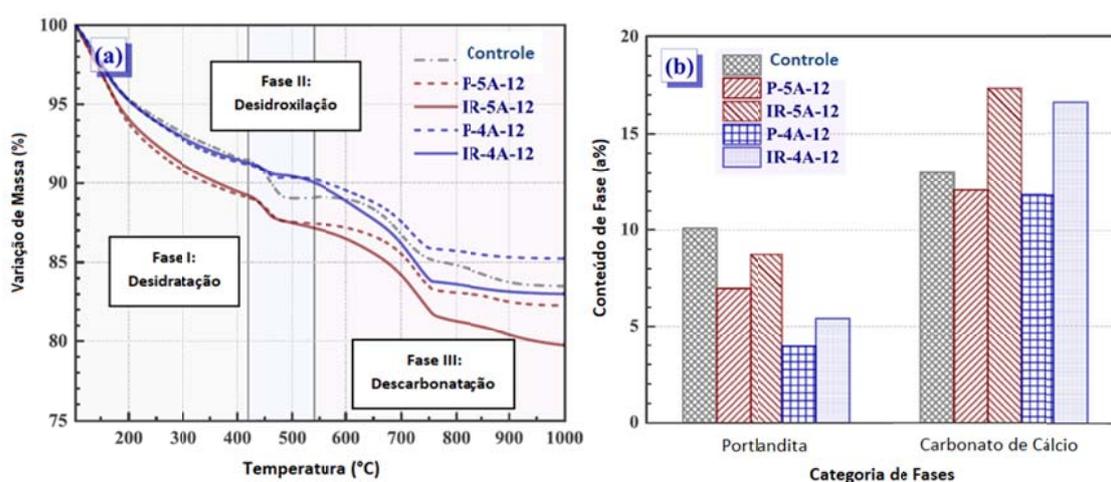


Figura 3.31 - Perfis termogravimétricos TGA (a) e conteúdo das fases de Portlandita (CH) e Carbonato de Cálcio (b) de pastas de cimento com e sem zeólitas aos 28 dias. Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2023).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos, materiais e equipamentos utilizados para a realização deste trabalho, bem como as técnicas de caracterização que foram empregadas.

4.1. Materiais

4.1.1. Cimento

O cimento Portland Classe G, fornecido pela Lafarge do Brasil S.A, foi utilizado para avaliar a degradação química em meio de água saturada com CO₂ neste estudo. Esse cimento é especialmente indicado para cimentação de poços de petróleo, apresentando alta resistência a sulfatos-ARS (C3A < 3,0%). A composição química do cimento Classe G segue as normas API10A: 2002 e NBR 9831:2006, e é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química do cimento Classe G conforme fornecida pela Lafarge do Brasil S.A. e valores estipulados pela NBR 9831.

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

4.1.2. Cinzas Volantes

As cinzas volantes (CVs) utilizadas neste trabalho não passaram por nenhum processo químico prévio, de aquecimento ou de lavagem. Estas foram coletadas no precipitador eletrostático (PE) da usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) em Candiota, RS, resultantes da queima de carvão. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das CVs (classe C) utilizadas são apresentadas na Figura 4.1, mostrando que em geral as partículas são esféricas. A forma esférica das cinzas auxilia na fluidez das pastas. A composição química da CV é mostrada na Tabela 4.2, no qual se pode observar que SiO₂ e Al₂O₃ são os óxidos predominantes. O teor de óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ correspondem à 94,3% em massa da cinza, indicando que pode ser considerado um material com atividade pozolânica.

O difratograma de Raios X da CV é apresentado na Figura 4.2, mostrando o caráter amorfo deste material, além dos picos característicos dos minerais como quartzo (SiO₂), mulita e hematita. A presença de material amorfo é interessante porque pode melhorar a resistência mecânica, aumentar a durabilidade e reduzir a permeabilidade. Mais informações sobre as CVs utilizadas neste trabalho podem ser encontradas no trabalho de Cardoso *et al.* (2015).

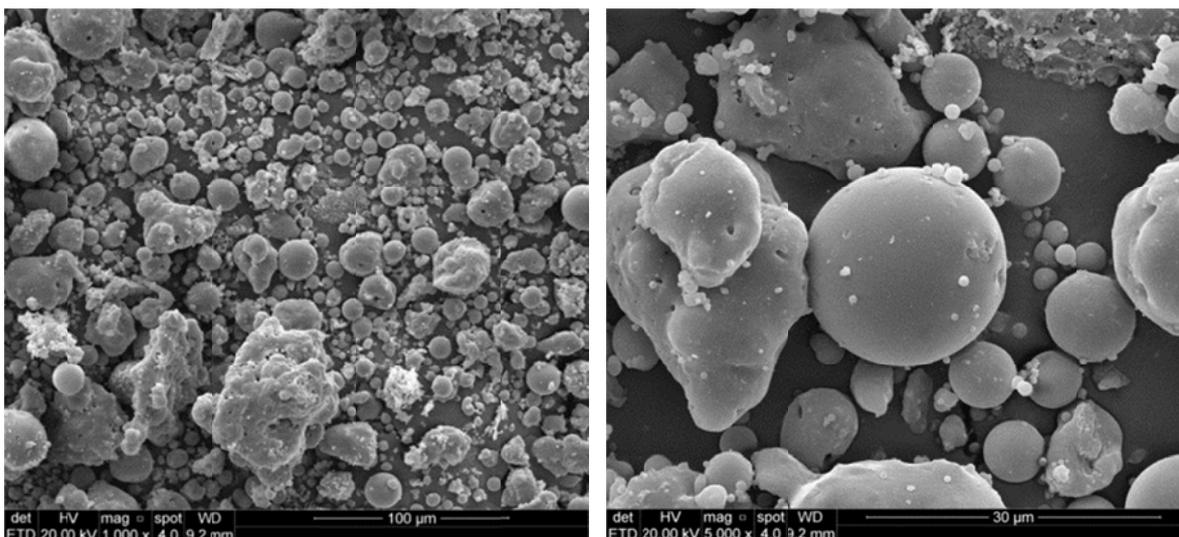


Figura 4.1- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste trabalho. Fonte: Autor.

Tabela 4.2- Concentrações médias das dos principais constituintes das cinzas volantes (CVs) obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Fonte: Cardoso *et al.* (2015).

Óxido	Cinzas volantes (% em massa)
SiO ₂	67,89
Al ₂ O ₃	21,94
CaO	1,38
Fe ₂ O ₃	4,49
K ₂ O	1,95
MgO	0,86
MnO	0,02
Na ₂ O	<LD
P ₂ O ₅	0,05
SO ₄	0.10
TiO ₂	0.78
Si/Al	2.70

O termograma (TGA) e o espectro de FTIR obtido por ATR das CVs são mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. De acordo com a Figura 4.3, pode-se observar que a CV é estável termicamente, apresentando baixa perda de massa (< 1%) até a temperatura de 1000°C. Na faixa de temperatura de 100°C a 550°C ocorre a perda de massa associada à perda de água (umidade) e à decomposição de produtos voláteis e matéria orgânica residual do carvão e de compostos à base de sulfatos

menos estáveis. Na faixa de temperatura mais alta, ocorre a decomposição de fases menos estáveis de sílica, entre outros compostos (Cirino, 2021). No espectro de FTIR da CV (Figura 4.4), a banda de mais alta intensidade próxima a 1090 cm^{-1} está principalmente associada à sílica. Já as bandas em 800 e 767 cm^{-1} (pico duplo) são correspondentes aos picos da sílica e do quartzo, respectivamente (Paprocki, 2009).

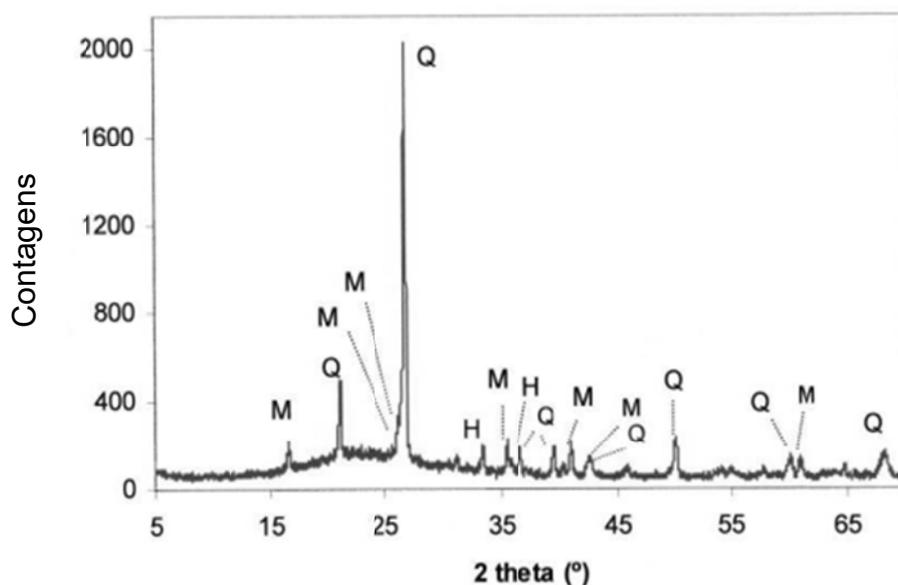


Figura 4.2- Difratograma das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo. M = mulita; Q = quartzo (SiO_2); H = hematita. Fonte: Cardoso *et al.* (2015).

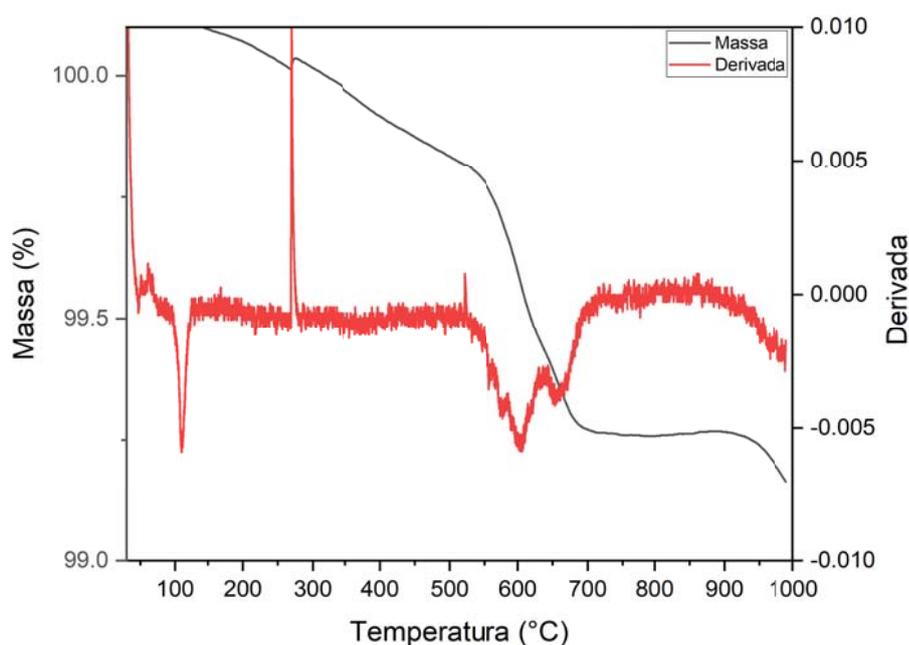


Figura 4.3- Perda de massa obtida por TGA das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo.

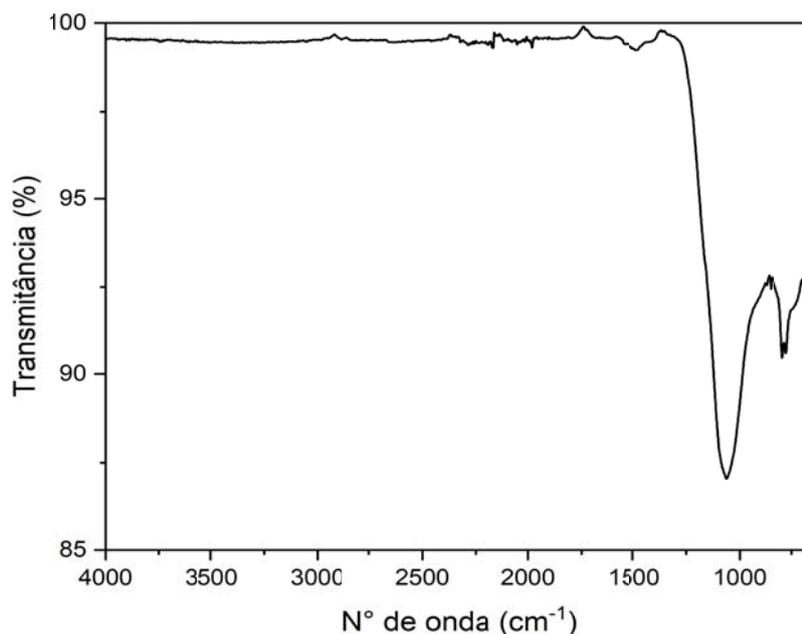


Figura 4.4- Espectro de FTIR (obtido por ATR) das cinzas volantes (CVs) de carvão de Candiota utilizadas neste estudo.

4.1.3. Zeólitas

As zeólitas do tipo 4A (ZSc1.Ap) LTA utilizadas neste trabalho foram sintetizadas por Hammerschmitt (2023), no Laboratório de Química Ambiental da PUCRS, a partir de resíduos de carvão e da produção de alumínio, cujo processo foi patenteado. A zeólita 4A é cristalina apresentando partículas de morfologia cúbica (ver Figura 4.5), característica de zeólitas 4A LTA sintetizadas e reportadas em outros estudos encontrados na literatura (Hui e Chau, 2006; Cardoso *et al.*, 2015, Petkowicz, 2009).

O difratograma de raios X característico da zeólita é mostrado na Figura 4.6 e a composição química da obtida por FRX (Fluorescência de Raios X) é apresentada na Tabela 4.3. O teor dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 correspondem à 52,2% em massa da zeólita, indicando que esta pode ser considerada um material de relativa baixa atividade pozolânica, mas com potencial de efeito *filler* devido ao tamanho da partícula ser menor que do cimento (ver Tabela 4.4).

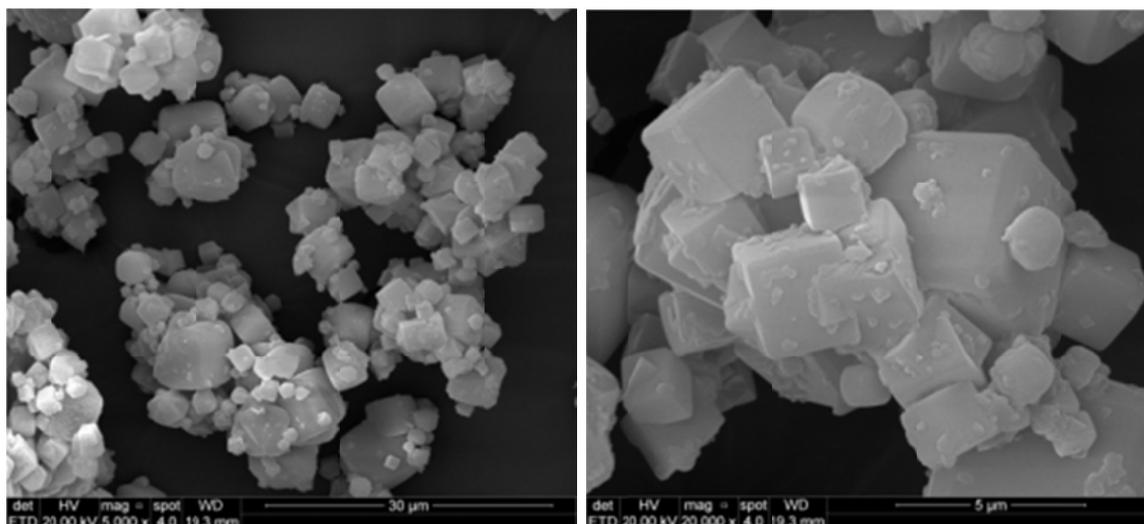


Figura 4.5- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da zeólita 4A do tipo ZSc1.Ap, utilizadas neste trabalho. Fonte: Autor.

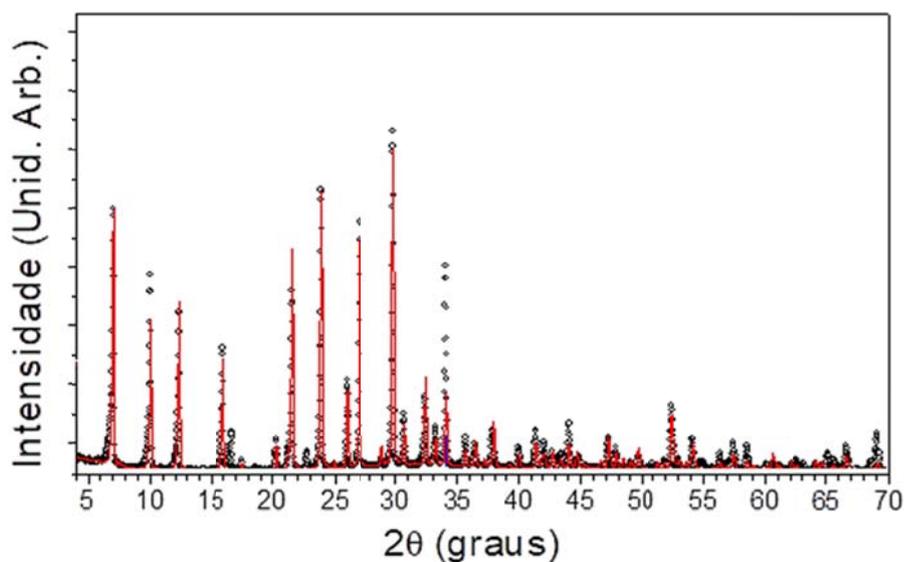


Figura 4.6- Difratoograma característico da zeólita 4A (ZSc1.Ap) sintetizada. Fonte: Adaptado de Hammerschmitt (2023).

Na análise termogravimétrica (TGA), Figura 4.7, pode-se observar que a zeólita é estável termicamente, sendo que a maior perda de massa se dá à relativas baixas temperaturas devido à perda de água adsorvida à superfície (cerca de 23%). O espectro de FTIR obtido por ATR da zeólita é mostrado na Figura 4.8. A banda de mais alta intensidade próxima à 1000 cm^{-1} é atribuída aos modos vibração de estiramento assimétrico e de deformação angular T-O, das vibrações internas dos tetraedros TO_4

(T=Si, Al) da estrutura da zeólita. Já as bandas em 1645 e em 3446 cm^{-1} são correspondentes aos picos da presença de água de hidratação deste material (sinal de estiramento e deformação angular da hidroxila, O-H) (Paprocki, 2009).

Tabela 4.3 - Composição Química obtida por FRX para a zeólita 4A (ZSc1.Ap). Fonte: Hammerschmitt (2023).

Óxido	ZSc1.Ap (% m)
SiO ₂	29,50
Al ₂ O ₃	22,64
Na ₂ O	19,26
K ₂ O	0,51
MgO	0,11
CaO	0,06
Fe ₂ O ₃	0,06
TiO ₂	0,03
P ₂ O ₅	0,03
MnO	0,02
PF	27,79
Si/Al	1,1

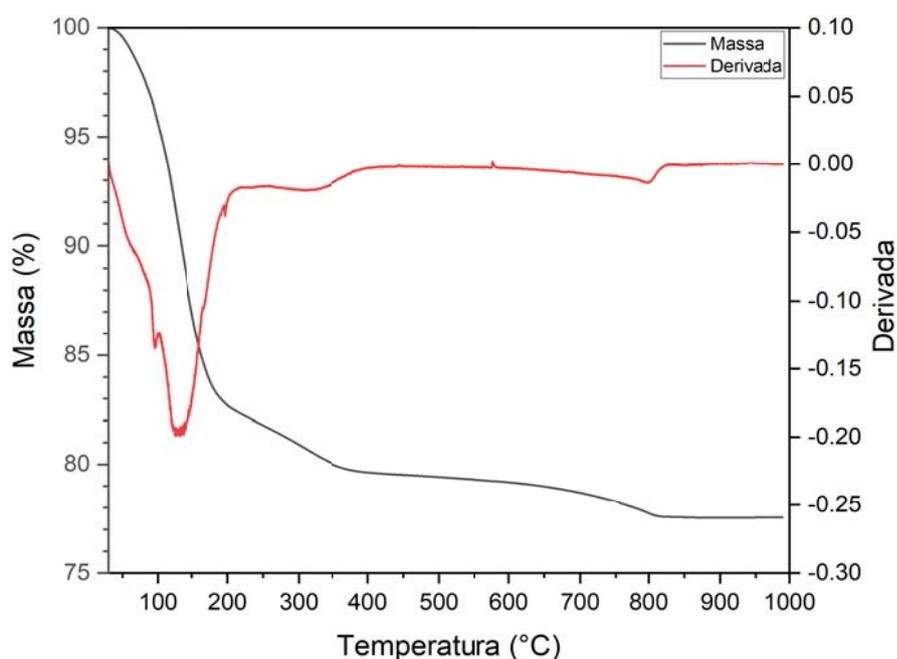


Figura 4.7- Perda de massa obtida por TGA das zeólitas 4A utilizadas neste estudo. Fonte: O Autor.

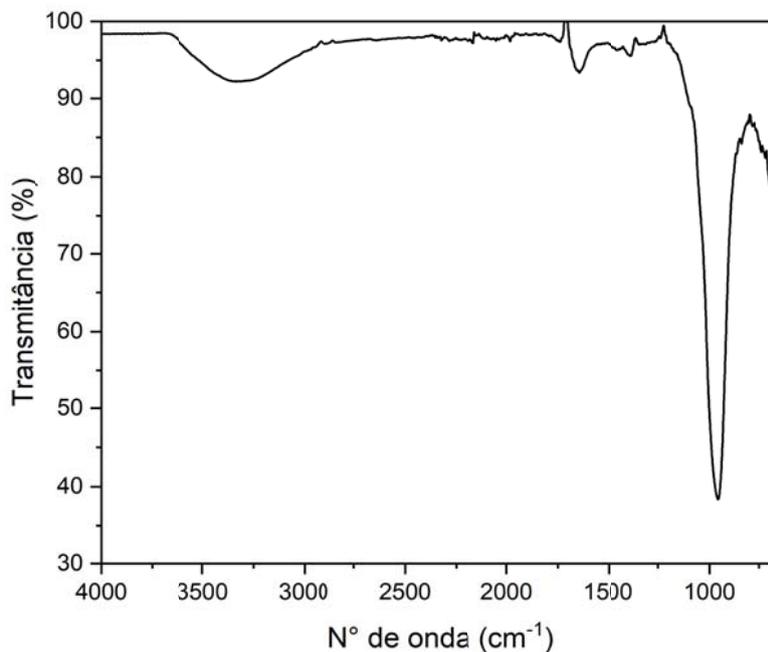


Figura 4.8- Espectro de FTIR (obtido por ATR) das zeólitas 4A utilizadas neste estudo. Fonte: O Autor.

A Tabela 4.4 resume as propriedades de área específica superficial, tamanho de partícula e tamanho de poros de materiais pozzolânicos e do cimento classe G utilizados neste trabalho, as quais foram obtidas pela técnica de adsorção de nitrogênio (método BET). Pode-se observar que as zeólitas apresentam tamanho de partícula menor que das cinzas volantes e do cimento, mas uma área superficial específica superior devido à sua estrutura porosa.

Tabela 4.4- Área específica superficial, tamanho de partícula e tamanho de poros de materiais pozzolânicos e do cimento classe G obtidos pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET). Fonte: Autor.

Material (forma de pó)	Tamanho médio da partícula (μm)	Tamanho médio do poro (\AA)	Área específica da superfície ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Zeólita 4A (ZSc1.Ap)	5,09	81,0	1,18
Cinzas Volantes	7,67	147,1	0,78
Cimento Classe G	7,30	12-14	0,82

4.2. Formulação das Pastas e Preparação dos Corpos de Prova

4.2.1. Formulação das Pastas

A escolha dos teores de cinzas volantes e de zeólitas para a formulação das blendas de pastas de cimento classe G foi baseada em estudo prévio (Ledesma *et al*, 2020), o qual foi objeto de estudo no mestrado. Neste estudo, a influência da adição de zeólitas (5 e 10%) e cinzas volantes (5 e 10%) na degradação de pastas de cimento por CO₂ foi avaliada. As cinzas volantes retardam o processo de hidratação, ao contrário das zeólitas, que fazem com que a pasta fique mais fluída por mais tempo, tornando seu uso interessante para reparos em poços ativos. O uso de CVs aumenta a resistência mecânica, enquanto a adição de zeólitas diminui a resistência drasticamente. Desta forma, o uso de materiais suplementares ao cimento com propriedades complementares é interessante para aplicação em cimentação de poços.

Assim, neste trabalho se investigou o uso simultâneo de ambos os materiais pozolânicos, buscando produzir blendas de pastas de cimento classe G com boas propriedades mecânicas, mas sem o comprometimento significativo da fluidez (trabalhabilidade) das mesmas, e sem afetar a resistência à carbonatação em meio ácido.

Os teores utilizados, tanto para as cinzas volantes quanto para as zeólitas, foram de 5% e 10%, zeólita 10% e 5% de cinzas volantes, 10% somente de zeólitas e 10% de somente cinzas volantes em massa em substituição ao cimento. As zeólitas aceleram a hidratação da pasta devido a sua grande superfície interna porosa, o que dificulta a moldagem conforme se aumenta a sua porcentagem na mistura. Desta forma, optou-se pelo teor máximo de zeólitas de 10%. As formulações das pastas elaboradas para o este estudo são apresentadas na Tabela 4.5.

Para os testes de degradação, foram produzidos corpos de prova de pasta de cimento, que foram divididas em duas etapas: a preparação das pastas e a moldagem, e a cura acelerada das amostras. O método experimental utilizado para produzir as pastas e moldar as amostras foi baseado nas pesquisas realizadas por Moraes em 2012 e Moraes em 2016. Um esquema resumindo as pastas estudadas e as técnicas

de caracterização empregadas para determinação das propriedades das pastas no estado fresco e endurecido, antes após exposição a ambiente rico em CO₂, é apresentado na Figura 4.9.

Tabela 4.5- Formulações das pastas e blendas de cimento classe G estudadas. Fonte: Autor.

Pastas/Blendas de Cimento Classe G	Substituição do cimento em massa (%)	Massa de Cimento (g)	Massa da cinza com zeólita (g)	Volume água (%)
Amostra referência*	0%	600	-	44
Cinza volante (CV)	10%CV	540	60	44
Zeólita (Z)	10%Z	540	60	44
Zeólita (Z) e cinzas volantes (CV)	5%Z e 10%CV	510	90	44
Zeólita (Z) e cinzas volantes (CV)	5%CV e 10%Z	510	90	44

* Fonte: Moraes, 2016.

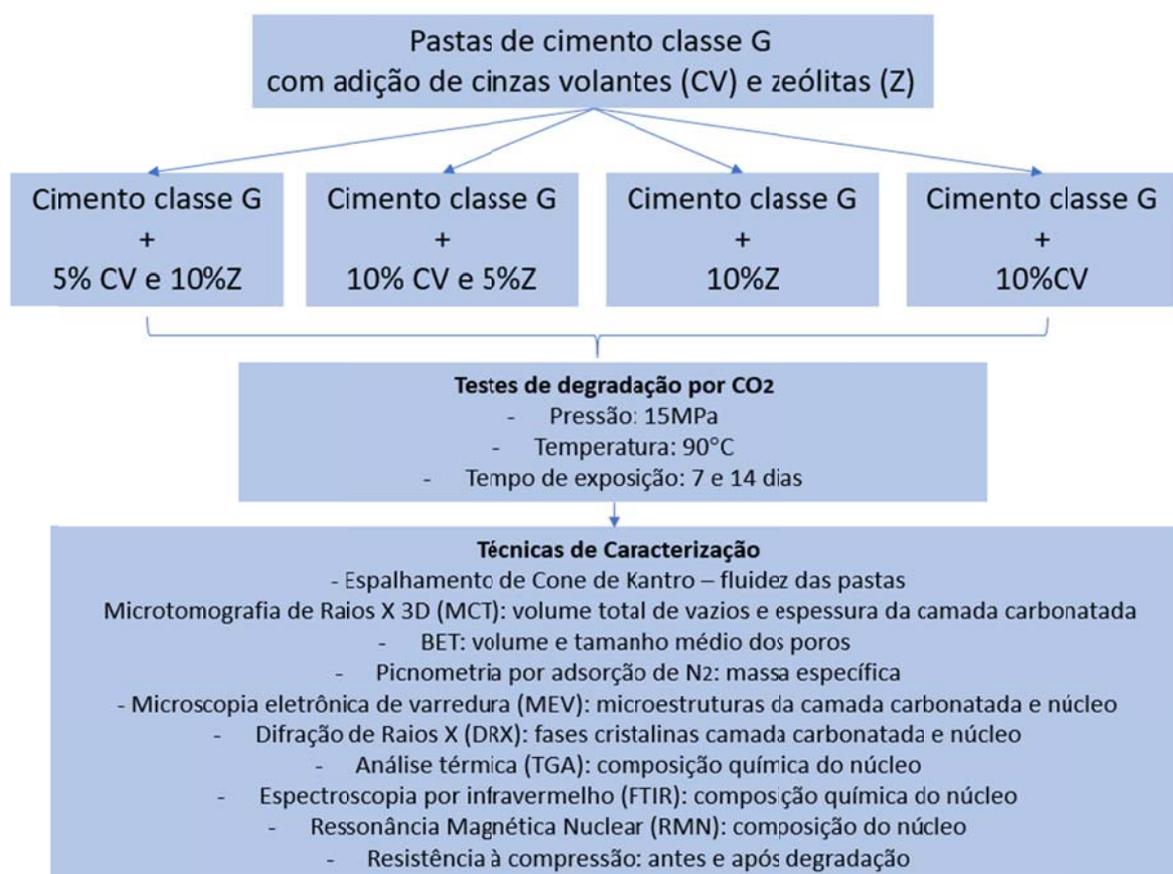


Figura 4.9 - Esquema experimental. Fonte: Autor.

4.2.2. Preparação das Pastas de Cimento

A preparação das pastas de cimento em laboratório foi baseada nas especificações API 10A e API 10B da *API-American Petroleum Institute*, publicada pelo *Committee on Standardization of Well Cements (Committee 10)*. Foi adotada a relação água/cimento de 0,44, conforme prescrito pela norma API 10A, para a preparação das pastas de cimento. O processo de mistura foi conduzido utilizando o misturador CTE modelo 7000, conforme ilustrado na Figura 4.10. De acordo com a norma, o cimento foi adicionado ao copo do misturador contendo a água em até 15 segundos, a uma rotação de 4.000 rpm, seguido de mais 35 segundos para a conclusão da mistura, a uma rotação de 12.000 rpm.



Figura 4.10 - Misturador utilizado para a elaboração das pastas de cimento. Fonte: Autor

Tanto o cimento quanto as cinzas volantes foram previamente peneirados com peneira de abertura 150 mesh. Antes de adicionar o cimento na solução aquosa contendo cinzas e zeólitas, a solução aquosa com os materiais pozolânicos foi homogeneizada com sonificador de ponteira de ultrassom com 70% de potência com tempo de 1 minuto e intervalos de 1 minuto para resfriamento da sonda e repetido por 3 vezes, pois especialmente a zeólita tem tendência de formar aglomerados. Na substituição do cimento por 5% e 10% de CVs, a pasta de cimento mostrou uma maior velocidade na hidratação, mas ainda moldável. No entanto, para concentração de 10%

de zeólitas, a moldagem foi dificultada sendo necessário futuramente revisar a proporção de água na pasta ou usar agente plastificante.

Cada teste de degradação exigiu a preparação de uma nova batelada de pasta de cimento.

4.2.3. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Após a preparação de cada pasta de cimento, a mesma foi envazada nos moldes em duas etapas. Na primeira etapa, foi preenchido cerca de metade do volume dos moldes e, em seguida, realizado o adensamento manual por meio de 10 golpes. Na segunda etapa, o restante da pasta foi adicionado até completar o volume dos moldes e, novamente, foi realizado o adensamento. Este procedimento utilizado é comumente empregado para garantir maior uniformidade da densidade dos corpos de prova e minimizar a formação de vazios (Moraes 2012, 2016).

Para a moldagem, foram utilizados moldes poliméricos (CPVC - policloreto de vinila clorado) dimensionados para produzir dois corpos de prova de tamanho adequado para os ensaios de degradação e caracterização subsequentes. Cada um dos moldes produziu um corpo de prova semiacabado que, depois do corte transversal ao centro, gerou dois corpos de prova nas dimensões finais, como mostrado na Figura 4.11.

A cura dos materiais foi realizada em condições de alta pressão e temperatura. Para isso, os moldes preenchidos foram selados e colocados em um vaso de pressão. Em seguida, foram submersos em um banho de água com temperatura de 60°C e sob pressão de nitrogênio (N₂) de 6 MPa por um período de oito horas. É importante destacar nestas condições, conforme Pang *et al.*, (2013), o grau de hidratação alcançado é elevado.

Após a cura, os cilindros da pasta de cimento endurecida, com altura de 110 mm e diâmetro de 23 mm (conforme mostrado na Figura 4.11b), foram cortados para

produzir dois corpos de prova com uma relação mínima de altura para diâmetro de 2x1, a fim atender as especificações da norma para os ensaios de compressão. Na Figura 4.11c, é possível observar os corpos de prova com as suas dimensões finais de 46 mm de altura e 23 mm de diâmetro, sendo a parte superior denominada de "Topo" (T) e a inferior de "Base" (B). Para realizar os cortes, foi utilizada uma serra de precisão com disco diamantado modelo *IsoMet Low Precision Saw* da marca Buehler.

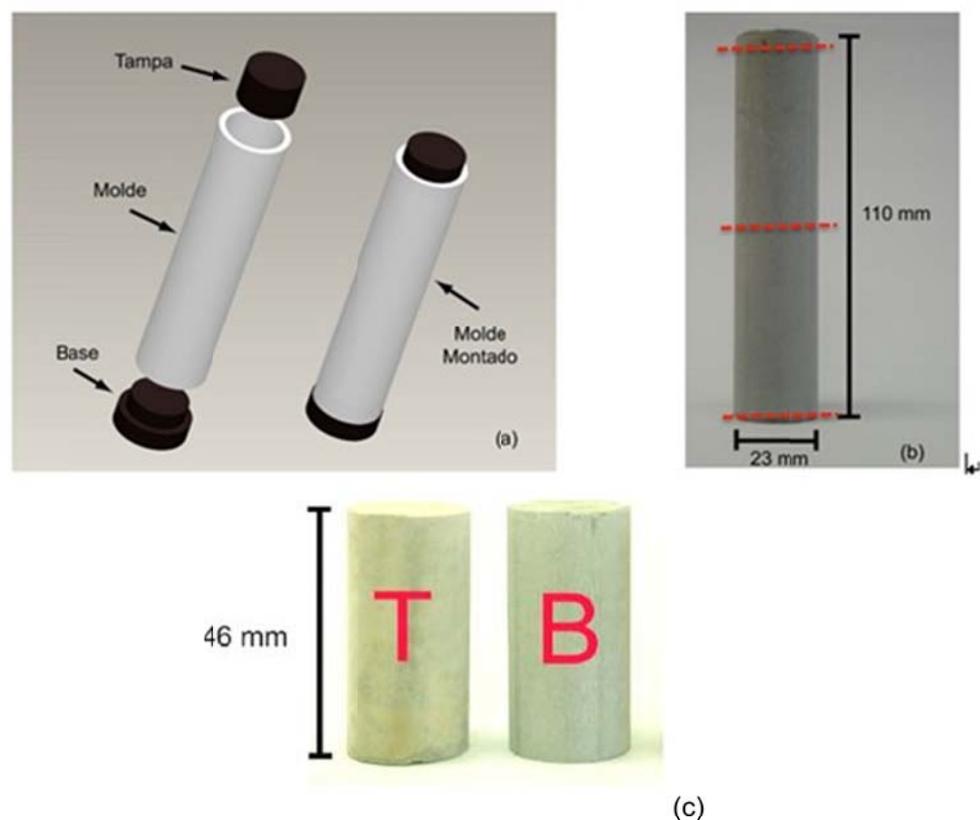
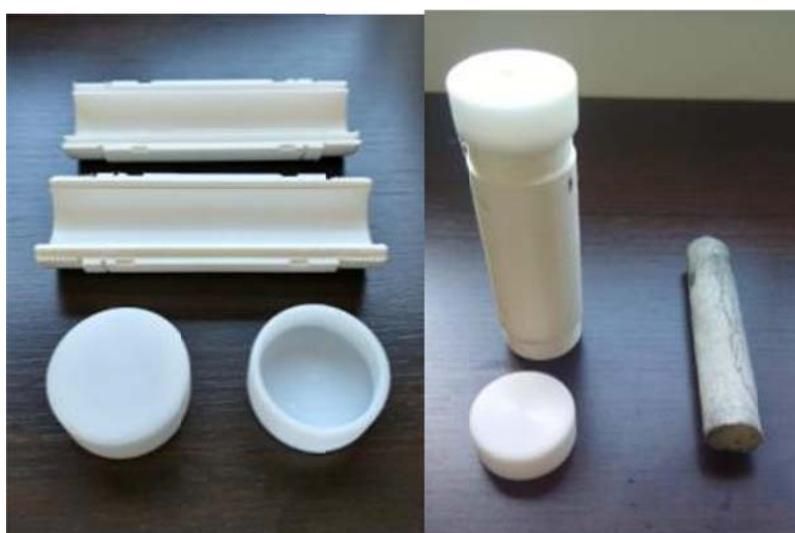


Figura 4.11- Molde em CPVC para confecção dos corpos de prova (a), corpo de prova semiacabado (b) e corpo de prova com dimensões ajustadas (c). Fonte: Moraes (2012).

Foram também testados moldes alternativos, uma vez que a remoção do corpo de prova utilizando molde de CPVC na Figura 4.12 exige cuidado para não danificar os mesmos. O método utilizado neste caso envolveu a remoção do corpo de prova com utilização de uma prensa, o que pode resultar em microfissuras na pasta de cimento devido ao esforço de compressão e ao atrito lateral do corpo de prova no molde. Alternativamente, o molde pode ser cortado com uma serra ao longo do eixo horizontal para liberar o corpo de prova, o que pode resultar em marcas do corte no corpo de prova devido à dificuldade de controle da profundidade do corte da serra no molde, podendo gerar regiões de concentração de tensões.

Um molde bipartido alternativo foi confeccionado em Poliestireno, com resistência à temperaturas de até 110°C, utilizando impressora 3D como mostrado na Figura 4.12a. Este molde não resistiu à pressão 6 MPa e temperatura de 90°C, além de ficar gerar marcas no corpo de prova na emenda das camadas, o que pode ocasionar pontos de concentração de tensões e também ser uma região de penetração preferencial para o CO₂. A Figura 4.12b mostra outro molde bipartido confeccionado em latão por usinagem. Este apresentou desempenho superior em relação ao de Poliestireno, pois não sofreu deformações devido à elevada pressão. Porém, ocorreu de infiltração de água nas emendas das peças, o que pode prejudicar a resistência do corpo de prova além de criar bolhas de ar. Após vários testes com os novos moldes, o molde original feito em tubo de CPVC proposto por Moraes (2012), com tampões de Nylon, se mostrou o mais eficiente.



a) Molde em poliestireno feito em impressora 3D



b) Molde feito em latão usinado

Figura 4.12 - Moldes testados para confecção dos corpos de prova. (Fonte: Autor).

4.3. Testes de Degradação em Presença de CO₂ supercrítico

Os testes de degradação química em meio de água saturada com CO₂ foram conduzidos em uma pressão de 15 MPa, o que equivale a um poço de cerca de 1500 metros de profundidade, considerando o gradiente de pressão de 10 MPa/km (Van Der Meer, 2005). A temperatura escolhida para os ensaios foi de 90°C, que está acima do ponto crítico do CO₂ e é apropriada para o armazenamento geológico de carbono. Os testes foram realizados por períodos de 7 e 14 dias para avaliar a degradação das amostras. Nas condições experimentais deste trabalho a solubilidade do CO₂ na água é de 1,017 mol/kg e o pH da solução saturada com CO₂ é 3,21, segundo cálculos utilizando o modelo termodinâmico de Li e Duan (2007).

Os corpos de prova, dez no total, foram posicionados sobre uma prateleira de Teflon[®] e inseridos no reator de aço inoxidável (AISI 316) de 1L de volume e em seguida o reator foi preenchido com água deionizada em quantidade suficiente para cobrir todas as amostras. A pressurização foi realizada com CO₂ de 99,9% de pureza, fornecido e certificado pela empresa *Air Products*. A distribuição dos corpos de prova no vaso de pressão é ilustrada na Figura 4.13.

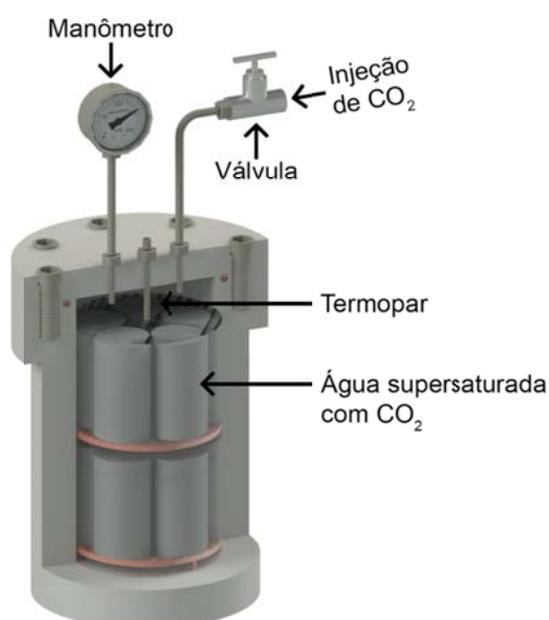


Figura 4.13- Ilustração dos corpos de prova de pasta de cimento distribuídos no vaso de pressão para os

testes de degradação em presença de CO₂ supercrítico. Fonte: Autor.

A Tabela 4.6 sumariza as condições dos testes de degradação realizados. Para cada experimento foram utilizados 10 corpos de prova, sendo 03 para testes de compressão antes da degradação, 03 para testes de compressão depois da degradação, 01 para microtomografia computadorizada (MCT) para análise das seções longitudinal e transversal para a medida da espessura da camada alterada quimicamente, 01 para análise de difração de raios X (DRX), 01 para microscopia eletrônica de varredura (MEV) e 01 para picnometria a gás e demais caracterizações. Para fins comparativos, utilizou-se como referência amostra referência confeccionada apenas com cimento classe G (sem adição de pozolana) produzida e caracterizada por Moraes (2012). Os processos de moldagem e cura e condições de degradação utilizados por Moraes (2012) foram exatamente os mesmos utilizados neste trabalho.

Tabela 4.6- Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação por CO₂ supercrítico.

Fonte: Autor

Material utilizado	Substituição do cimento classe G (% em massa)	Corpos de prova (unidades)	Tempo de ensaio (dias)	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)
Amostra referência*	0%	-	7 e 14	15	90
Cinzas volantes	10% CV	10	14	15	90
Zeólita	10% Z	10	14	15	90
Zeólita e cinzas volantes	5% Z e 10 % CV	10	07	15	90
Zeólita e cinzas volantes	5% Z e 10 % CV	10	14	15	90
Zeólita e cinzas volantes	10% Z e 5 % CV	10	07	15	90
Zeólita e cinzas volantes	10% Z e 5 % CV	10	14	15	90

*Fonte: Moraes (2012).

4.4. Caracterização das Blendas de Pasta de Cimento Classe G

As alterações nas propriedades para as diferentes blendas de pasta de cimento classe G foram avaliadas pelas seguintes técnicas de caracterização:

- Espalhamento por Cone de Kantro (trabalhabilidade);
- Microtomografia de Raios X Computadorizada 3D (MCT);

- Adsorção de Nitrogênio pelo Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET);
- Pícnometria à Gás;
- Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG);
- Difração de Raios X (DRX);
- Análise Termogravimétrica (TGA);
- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de sólidos ^{29}Si e ^{27}Al ;
- Resistência à Compressão Uniaxial.

4.4.1. Espalhamento de Cone de Kantro

O ensaio de espalhamento de cone de Kantro, também conhecido como *mini-slump*, consiste em logo após o preparo da pasta, verter a mesma em um cone apoiado em uma base de vidro e medir o espalhamento da mesma no estado fresco sobre o vidro, como ilustra a Figura 4.14. O cone tem dimensões padronizadas de 60 mm de altura, e 20 mm de diâmetro interno no topo e 40 mm de diâmetro interno na base do cone. O diâmetro de espalhamento da pasta está associado à fluidez da mesma, sem este ensaio importante para avaliar a trabalhabilidade das pastas (Collins, 2012). Foram efetuadas seis medidas do diâmetro de espalhamento para cada pasta.

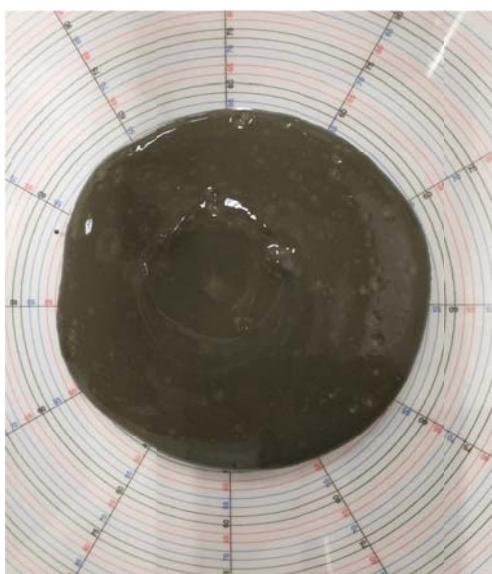


Figura 4.14- Ilustração do espalhamento da pasta no estado fresco sobre uma base de vidro com escala no teste de cone de Kantro. Fonte: Autor.

4.4.2. Microtomografia de Raios X Computadorizada 3D (MCT)

A microtomografia de raios X computadorizada 3D (MCT), possibilita a visualização de contrastes de densidade das pastas no estado endurecido. Essa técnica foi aplicada para a quantificação de volume total de vazios, identificação de microfissuras e alterações na densidade nas pastas de cimento decorrentes do processo de degradação. Adicionalmente, a medida da profundidade da camada carbonatada da seção horizontal dos corpos de prova foi realizada, em escala em milímetros no mínimo 8 pontos diferentes de cada amostra. As medições foram efetuadas utilizando as imagens obtidas pela MCT com o auxílio do software Autocad[®]. Da mesma forma, foram calculados os percentuais de área carbonatada nas seções transversal e longitudinal.

Para realizar a análise de MCT, utilizou-se o microtomógrafo computadorizado de Raios X 3D, modelo *SkyScan* 1173, com resolução espacial de 12,1 μm do IPR (Instituto de Pesquisa em Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS. Para obter e visualizar as imagens adquiridas, empregou-se o software CTVox da Bruker.

4.4.3. Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

As análises de adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foram realizadas para quantificar o volume total de poros e as diferenças de tamanho de poros nas pastas com as adições de zeólitas e cinzas volantes. Antes da análise, as amostras foram cortadas em pequenos pedaços e secas em estufa a vácuo a 60°C por 7 dias para retirada da água. Em seguida, as amostras foram degaseificadas com N₂ no equipamento FlowPrep 060 por 24 horas e analisadas no equipamento Tristar II Plus da Micromeritics, com gás N₂, vareta de adição e banho de nitrogênio (-195,85 °C). As isotermas de adsorção foram obtidas numa faixa de variação de pressão (P/P_0) entre 0,01 e 0,95.

4.4.4. Picnometria a Gás por Nitrogênio

A picnometria a gás por N_2 foi utilizada para determinar a massa específica das amostras objetivando investigar os efeitos de densificação da matriz pasta de cimento e preenchimento dos poros ou não devido às cinzas volantes e as zeólitas. Conforme Kuo *et al.* (2006), a efetiva obstrução dos poros e dos poros capilares pode dificultar a difusão de fluidos através da matriz cimentícia. Essa técnica foi empregada especificamente em amostras que não foram expostas a ensaios de degradação na presença de CO_2 .

As análises de picnometria foram conduzidas utilizando o equipamento *Multipycnometer*, marca *Quantachrome Instruments*, modelo MVP-6DC, empregando gás N_2 , do Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS (LOPE).

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o MEV para a identificação e observação das diferentes fases do cimento e as principais alterações microestruturais ocorridas na pasta de cimento oriundas da adição de cinzas volantes e zeólitas, bem como da interação com o CO_2 (após testes de degradação).

Para a análise da microestrutura das pastas de cimento no núcleo dos corpos de prova (região não carbonatada), as amostras foram retiradas por meio de corte transversal da região central do corpo de prova, e posteriormente fraturadas com auxílio de um alicate e limpas com jato de N_2 para remoção de partículas soltas na superfície. Já para a análise da camada de degradação por CO_2 (camada carbonatada), as amostras foram retiradas da região central do corpo de prova por meio de corte transversal, e posteriormente foram lixadas e polidas. O lixamento foi executado com água corrente com lixas de carbetto de silício de granulometrias 400, 600 e 1200 e o polimento realizado com suspensão de Al_2O_3 com granulometrias de 1 e 0,3 μm , respectivamente. Para a aquisição das imagens no MEV, as amostras foram recobertas por *sputtering* com uma liga de 0,6 Au/ 0,4 Pd para torná-las condutoras. As

imagens foram realizadas com o uso de Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (FEG/MEV), modelo Inspect F50, do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Todas as imagens foram obtidas no modo de elétrons secundários.

4.4.6. Difração de Raios X (DRX)

Para identificar as principais fases cristalinas presentes na pasta de cimento e os produtos formados e/ou consumidos a partir do processo de degradação na presença de CO₂, foi utilizada a técnica de DRX. As análises foram realizadas com as amostras do núcleo não reagido e das camadas carbonatadas. Para coletar as amostras da região carbonatada, utilizou-se um estilete para raspar cuidadosamente a referida camada.

O difratômetro utilizado foi *Bruker D8 Advance*, do Laboratório de Difractometria de Raios X do IPR (Instituto de Pesquisas em Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS, com goniômetro θ - θ , radiação K α em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 s para 0,015° de degrau do goniômetro de 10° a 100° 2 θ , respectivamente. O software utilizado para identificação dos princi foi o Difffrac.EVA da Bruker.

O método de refinamento de Rietveld foi utilizado para a quantificação dos principais componentes da pasta na região do núcleo. Para fins de quantificação, foi adicionada alumina (Al₂O₃), fase coríndon, nas amostras de pó em quantidade de 10% em peso e o refinamento foi realizado com o uso do software HighScore Plus da PANalytical.

4.4.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA é usada para estudar a decomposição térmica de materiais em função da temperatura e do tempo e neste trabalho foi empregada para investigar

quantificar os produtos de hidratação (principalmente CH) das blendas de pasta de cimento classe G com a adição de zeólitas e cinzas volantes. As amostras em pó foram obtidas pela trituração das amostras de pasta de cimento endurecido, retiradas do núcleo não reagido com o CO₂, usando um almofariz e pilão. As análises foram conduzidas no equipamento STD 650 da TA *Instruments*, utilizando gás N₂ e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com aquecimento até a temperatura de 1000°C.

4.4.8. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica utilizada para identificar e analisar a composição química e a estrutura molecular e identificar grupos funcionais, ligações químicas, e certos compostos presentes nas amostras. A análise de FTIR foi realizada para observar deslocamentos nas vibrações de estiramento do -OH do CH, CO₃²⁻ do CaCO₃ e do Si-O do C-S-H, entre outros componentes da pasta, com a adição de zeólitas e cinzas volantes. Para esta análise, a amostra em pó foi obtida moendo os corpos de prova de cimento endurecido com almofariz e pilão. Os espectros foram registrados em um equipamento *PerkinElmer Spectrum 3* usando o acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). A faixa do número de comprimento de onda foi definida de 4000 a 650 cm⁻¹ com 12 varreduras.

4.4.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)- ²⁹Si e ²⁷Al de Estado Sólido

A técnica de RMN utiliza a interação dos núcleos atômicos com campos magnéticos para obter informações detalhadas sobre estrutura molecular. Na espectroscopia por RMN, um campo magnético externo estacionário, de elevada magnitude, faz com que determinados núcleos em uma molécula absorvam radiofrequências seletivas. A energia absorvida induz uma transição nas rotações (spins) nucleares, o que é observado em um espectro de RMN, sendo este característico da estrutura molecular do composto químico (Sibilia, 1996).

Com RMN de ^{29}Si se consegue distinguir as diversas contribuições devidas aos diferentes graus de conectividade dos tetraedros de Silício (SiO_4). Usualmente, os silicatos formados por unidades discretas tetraédricas são representados por Q^n , onde Q representa os tetraedros de SiO_4 e n representa a conectividade dos tetraedros, ou seja, o número de oxigênios que são compartilhados, onde $0 \leq n \leq 4$, como ilustra a Figura 4.15. Já Q^1 representa os tetraedros de SiO_4 de final de cadeia, Q^2 os tetraedros da metade da cadeia (que pode ser o dito compartilhado Q_p^2 ou de ponta Q_b^2), Q^3 os tetraedros ramificados no plano (*branching sites*) e Q^4 os tetraedros ramificados tridimensionalmente. A faixa de deslocamento químicos de ^{29}Si depende do grau de conectividade dos tetraedros e da natureza dos elementos substitucionais.

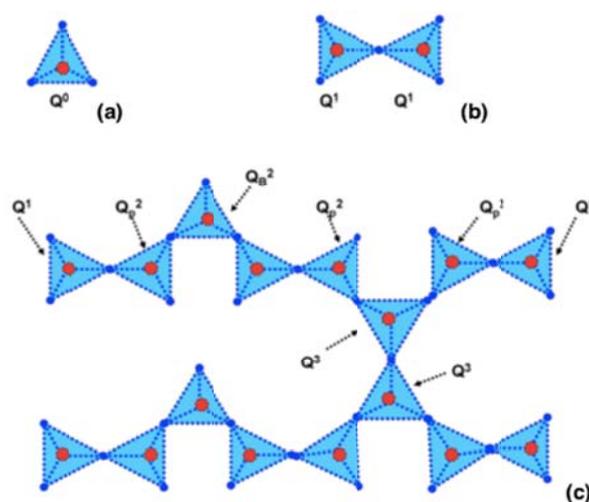


Figura 4.15- Representação da conectividade das unidades de SiO_4 em função da posição da cadeia. (a) Monômero (tetraedro isolado). (b) Dímero (tetraedros em final da cadeia). (c) Exemplo de uma cadeia com tetraedros ramificados no plano. (Bosque, 2012).

Do mesmo modo, o RMN de ^{27}Al é também uma poderosa ferramenta para identificar a incorporação do Al na cadeia, mas sua quantificação é mais difícil. Os diferentes tetraedros de Al em termos de deslocamentos químicos são ilustrados na Figura 4.16.

As substituições de Si^{4+} por Al^{3+} , designadas como Q^n (mAl) correspondem à tetraedros de $(4-m)\text{SiO}_4$ conectados com $m\text{AlO}_4$. Por exemplo, essa incorporação leva

a um deslocamento químico para um Q^n (1Al) de 3-5 ppm e para um Q^n (2Al) de 10 ppm (Bosque, 2012).

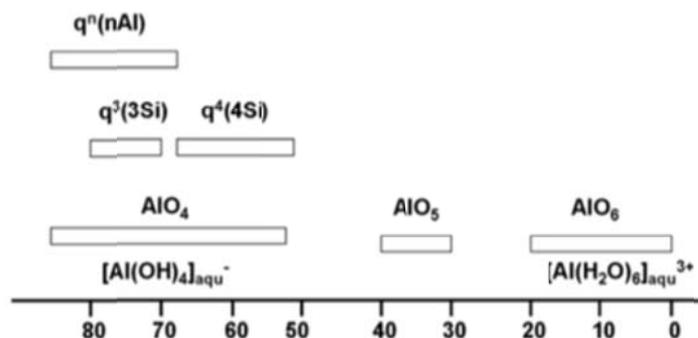


Figura 4.16- Deslocamentos ^{27}Al em aluminatos (q^n (nAl)), aluminosilicatos (q^3 (3Si)), q^4 (4Si) e poliedros AlO_n denotados por Al (IV), Al (V) e Al (VI). (Bosque; 2012).

Neste trabalho foi realizado um estudo de RMN no estado sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al para obter informações sobre as fases hidratadas, tais como C-S-H e fases aluminatos após a adição de cinza volantes e/ou zeólitas. Além disso, foram quantificados o grau de hidratação dos minerais de silicato do cimento (α_c) e o comprimento médio da cadeia do C-S-H (MCL- *Main Chain Length*) utilizando as Equações (4.1) e (4.2), respectivamente. Para essa análise, as amostras em pó foram obtidas por moagem usando um almofariz e pilão. O equipamento utilizado foi o Avance III de 400 MHz da Bruker. O número total de varreduras foi de 60.000. A força do campo magnético, a frequência de ressonância e a rotação do ângulo mágico foram de 9,4 T, 79,4 MHz e 5 kHz, respectivamente. O pulso teve duração de 4 μs , e o ciclo foi de 5 segundos. Os espectros foram processados e a deconvolução dos picos realizada com o software Bruker TopSpin® 4.

$$\alpha_c = 1 - \frac{Q^0}{Q_0^0} \quad (4.1)$$

Onde α_c é o grau de hidratação dos minerais de silicato do cimento; Q^0 é a porcentagem de tetraedros de silicato no cimento hidratado e Q_0^0 é a porcentagem de tetraedros de silicato no cimento anidro.

$$MCL = \frac{Q^1 + Q_p^2 + 1.5Q_b^2}{0.5Q^1} \quad (4.2)$$

onde: Q^1 , Q_p^2 , e Q_b^2 são as porcentagens de tetraedros de silicato C-S-H no cimento hidratado.

4.4.10. Resistência à Compressão

Os testes de resistência à compressão uniaxial foram realizados seguindo as recomendações da norma ASTM C39/C39M, usando uma máquina de teste universal (Shimadzu, modelo AG-IC, 300kN) com uma velocidade de deformação de 0,1 mm/min. Cada ensaio foi realizado com três corpos de prova, sempre do mesmo lote de cada tipo de mistura. Para os testes de compressão uniaxial foi realizado capeamento com enxofre para o nivelamento das superfícies. A resistência à compressão dos corpos de prova foi comparada em relação à mesma idade com e sem degradação, a fim de avaliar o efeito da degradação na resistência à compressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

5.1. Trabalhabilidade das Pastas Medidas por Espalhamento de Cone de Kantro

Os diâmetros de espalhamento das pastas e blendas no estado fresco, obtidos pelo ensaio de *mini-slump* por meio do Cone de Kantro, são mostrados na Figura 5.1. Os resultados confirmam que as pastas com cinzas volantes ficaram mais fluidas, facilitando a trabalhabilidade. A pasta com 10%Z e a blenda com 10%Z5%CV apresentaram trabalhabilidade 17,6 e 15% inferior ao da pasta padrão, respectivamente. Porém este nível de decréscimo na trabalhabilidade não compromete o uso destas pastas em injeção para reparo em poços com CO₂ (Santos, 2017).

No caso do teste do cone de Kantro, as amostras são imediatamente colocadas no Cone para o ensaio após a mistura realizada no mixer. Porém, para realizar a moldagem nos corpos de prova, este processo é mais demorado, pois deve-se fazer os abatimentos das pastas para evitar formação de bolhas de ar conforme norma. Isto retarda o processo de preenchimento dos corpos de prova e observou-se que as pastas com maior concentração de zeólitas começam a hidratar muito rápido, devido a sua alta capacidade de adsorção pela sua grande área superficial o que afeta a sua fluidez em relação as pastas com maiores concentrações de cinzas volantes.

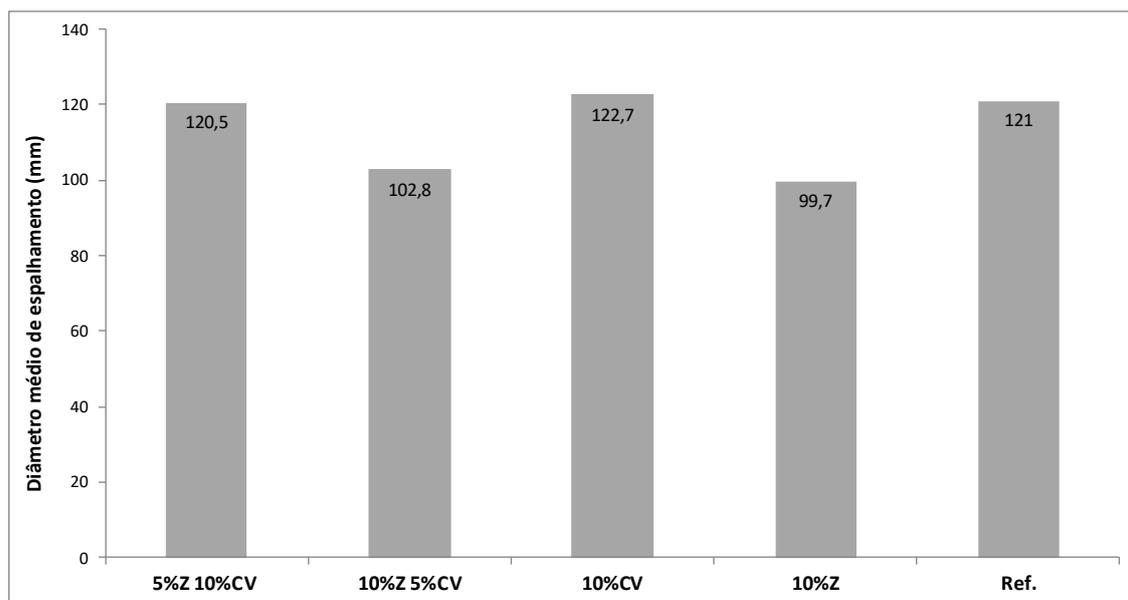


Figura 5.1 – Trabalhabilidade das pastas e blendas obtidas por teste de espalhamento por cone de Kantro. Fonte: Autor.

5.2. Volume total de Vazios, Volume e Tamanho de Poros, e Massa Específica

O volume de vazios, de tamanhos $>12 \mu\text{m}$, calculado a partir dos dados de microtomografia para diferentes as blendas, é mostrado na Figura 5.2.

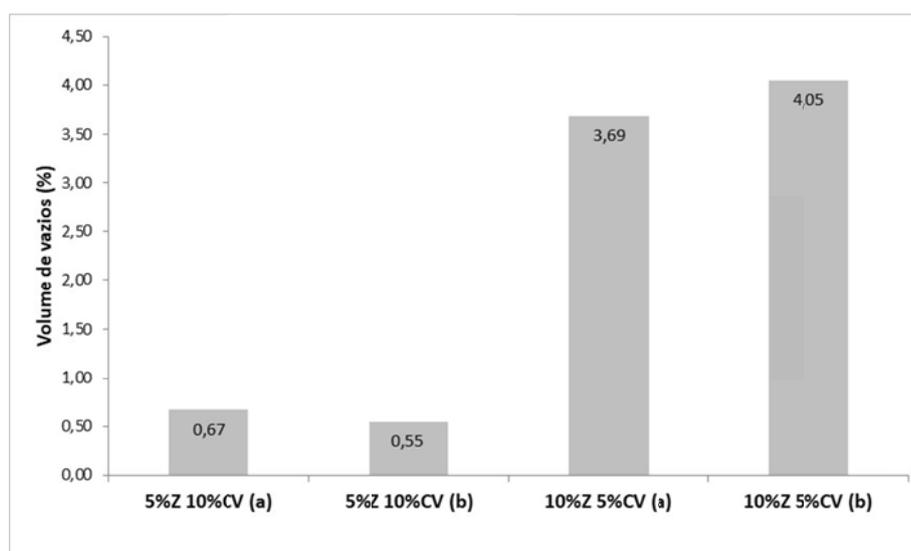
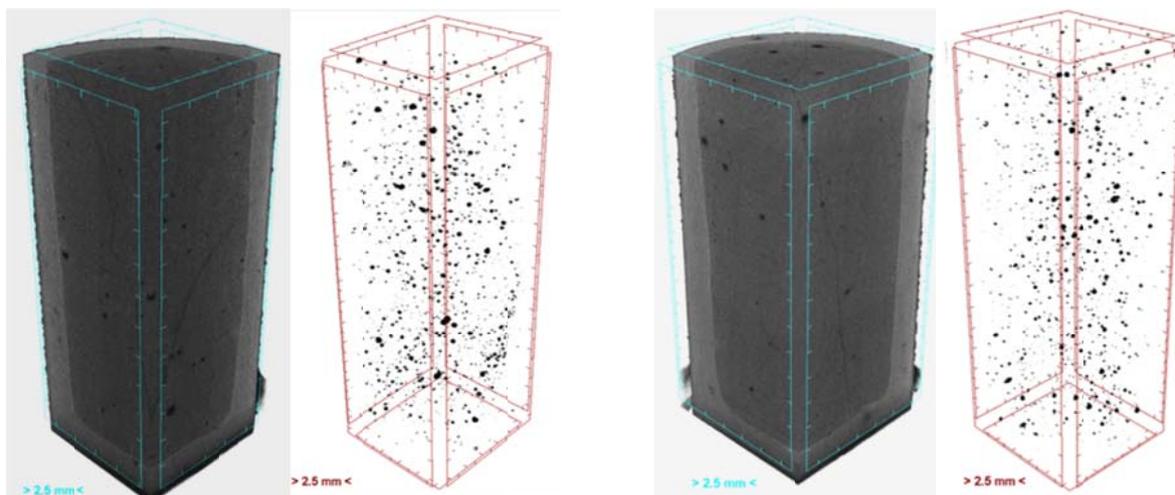


Figura 5.2- Volume total de vazios determinado por MCT dos corpos de prova de blendas de pasta cimento classe G com zeólitas e cinzas volantes após 7 dias em reator. a) amostra 01 b) amostra 02

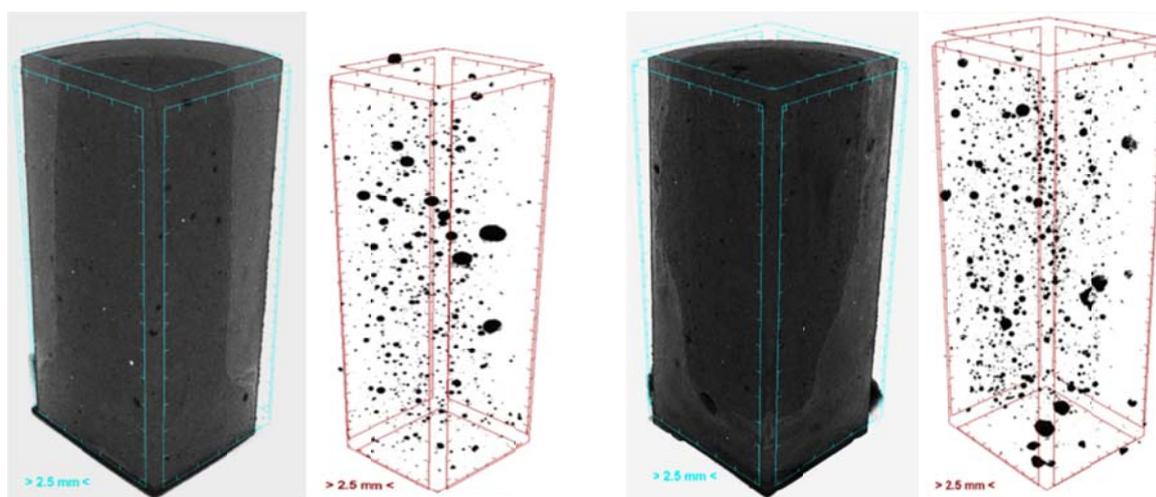
Fonte: Autor.

Pode-se observar que quanto maior a quantidade de zeólitas, maior é o volume total de vazios, provavelmente relacionada à maior tendência de aglomeração das partículas das zeólitas. Isto indica que há um teor limite de zeólita que pode ser adicionada para não deteriorar as propriedades da pasta.

As Figuras 5.3 a 5.5 mostram imagens obtidas MCT dos corpos de prova de pastas e blendas cimento classe G com zeólitas e cinzas volantes após exposição ao CO_2 , evidenciando a camada carbonatada e a distribuição de vazios.



a) 5%Z10%CV-7D



b) 5%Z10%CV-14D

Figura 5.3- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 5%Z10%CV ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios (destacados na cor preta). Fonte: Autor

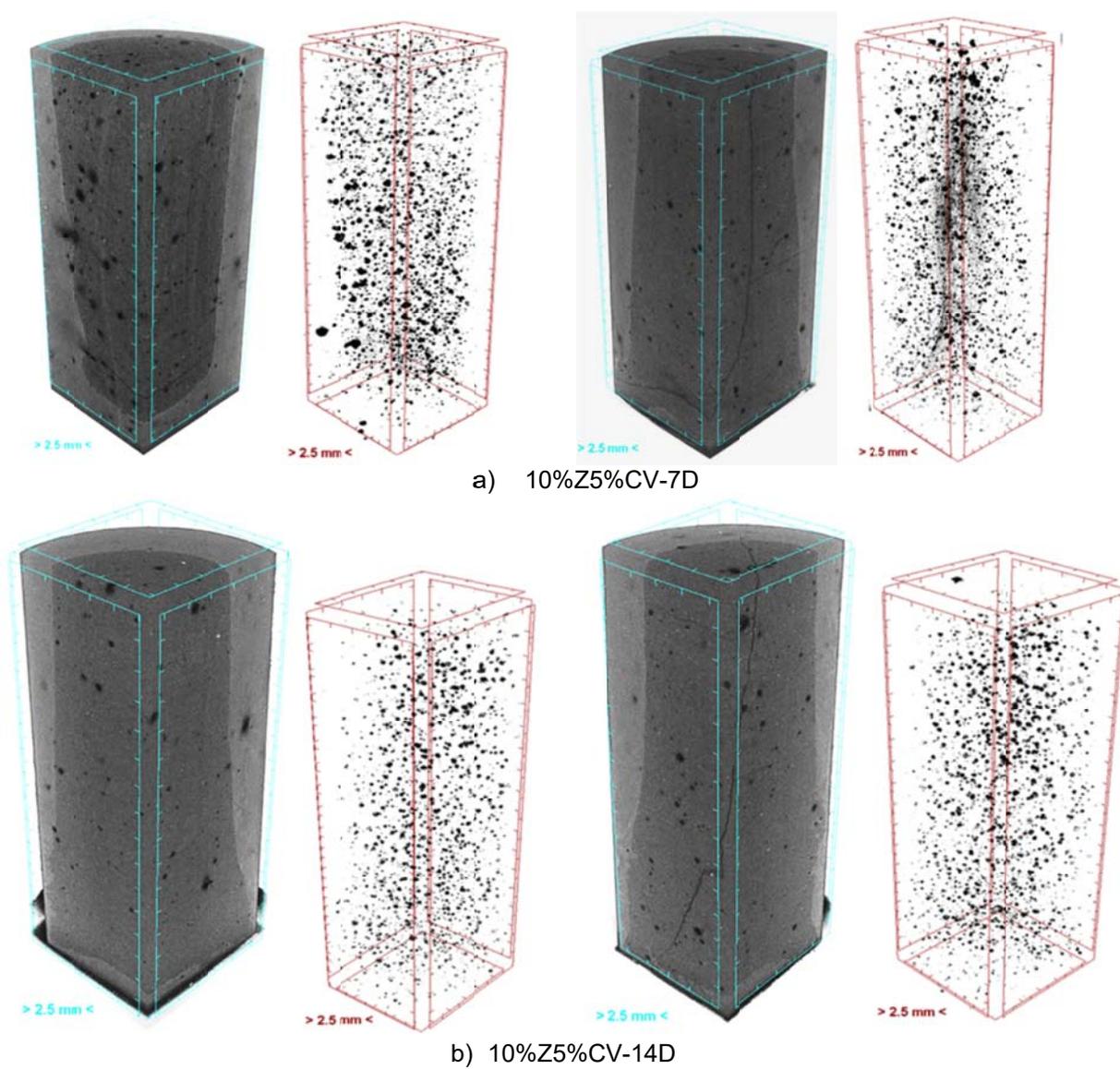


Figura 5.4- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 10%Z5%CV ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios. Fonte: Autor

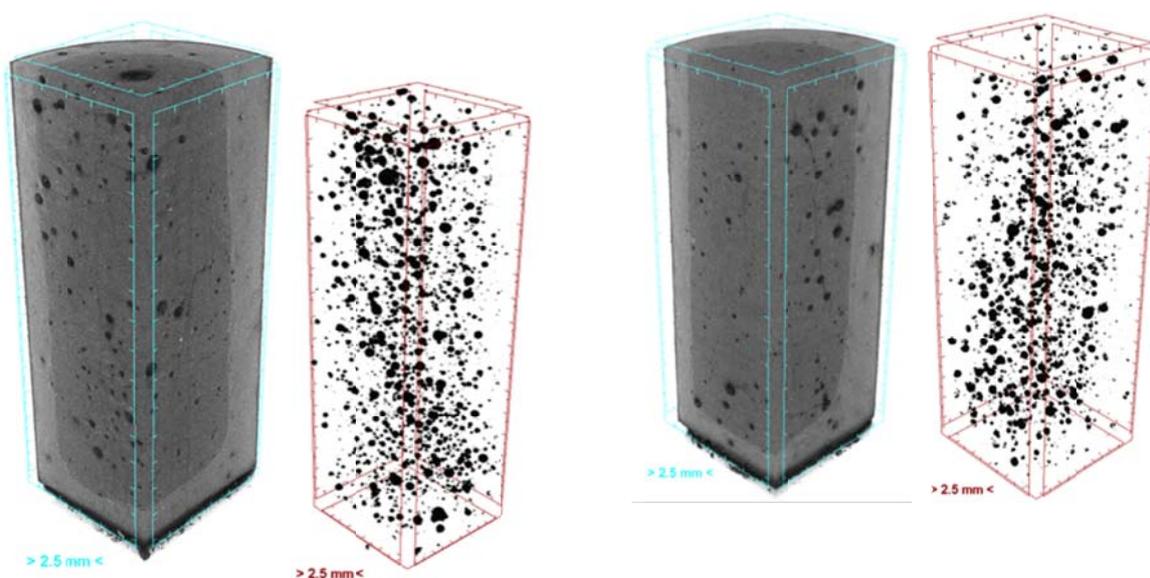


Figura 5.5- Imagens de MCT dos corpos de prova blendas cimento 10%Z ilustrando a camada carbonatada e a distribuição de vazios. Fonte: Autor

O volume total dos poros, determinado por BET, para as pastas estudadas mostram que volume total dos poros para as pastas com maior concentração de zeólitas foram maiores (Figura 5.6), concordando com os resultados de MCT. Porém, apenas a pasta com 10%Z5%CV apresentou volume total de poros maior que a amostra de referência.

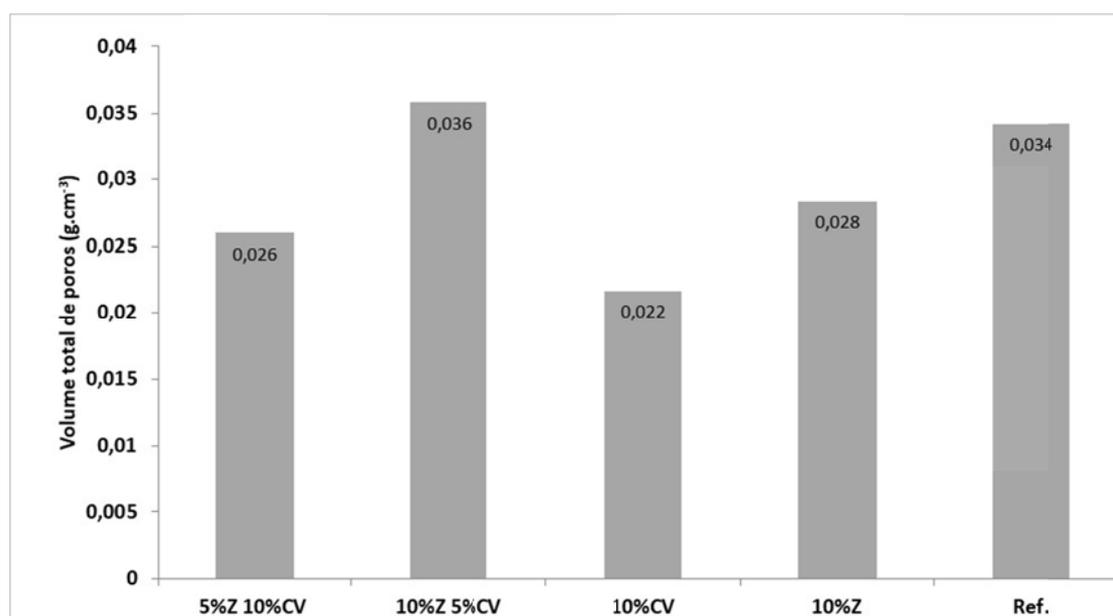


Figura 5.6 – Volume total de poros determinado por BET. Fonte: Autor.

Os resultados do diâmetro médio dos poros obtidos por BET são apresentados na Figura 5.7. A pasta referência apresentou um volume de poros de $0,034 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Santos (2017) encontrou um valor maior para volume de poros ($0,081 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), mas a pasta foi curada a pressão atmosférica e não à alta pressão como foi o caso deste estudo. Os diâmetros médios dos poros das diferentes pastas elaboradas foram maiores que da amostra referência, com exceção da pasta com 10%CV. No caso das blendas com 5%Z10%CV e 10%Z5%CV, os diâmetros médios dos poros foram 16 e 20%, respectivamente, superiores à pasta referência. Estas diferenças não são elevadas se considerada a heterogeneidade de distribuição dos vazios presentes nas amostras como mostram as imagens de MCT (Figuras 5.3 a 5.5). A porosidade é considerada um importante parâmetro na avaliação das propriedades e durabilidade das pastas, pois tem um efeito importante na resistência química e propriedades mecânicas (Santos, 2017).

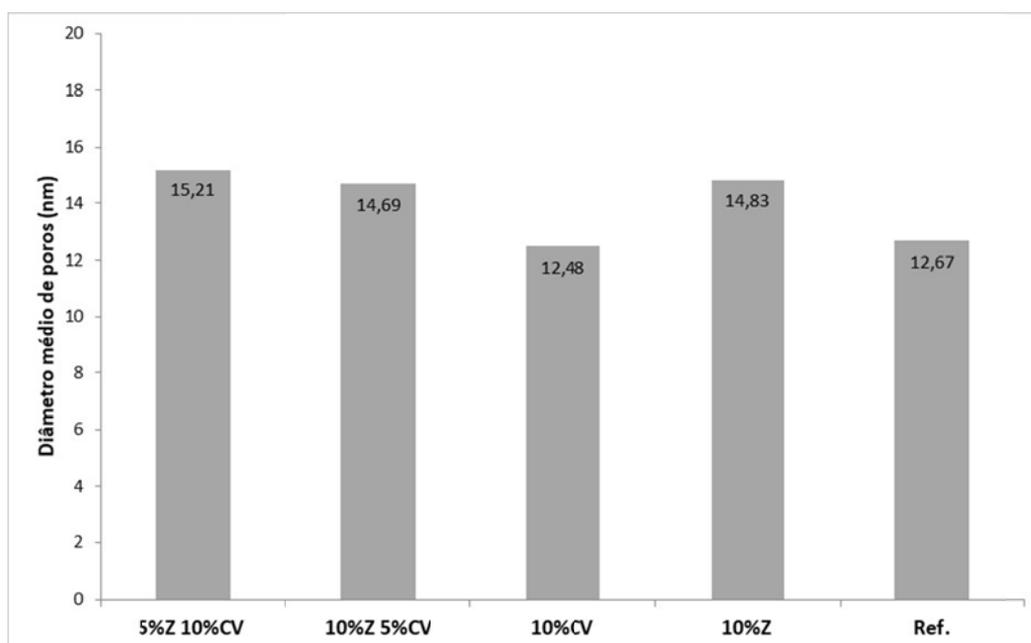


Figura 5.7 – Diâmetro médio dos poros obtidos por BET. Fonte: Autor.

As massas específicas, determinadas por picnometria, dos corpos de prova de blendas cimento classe G com zeólitas e cinza volante após exposição ao CO_2 são apresentadas na Figura 5.8.

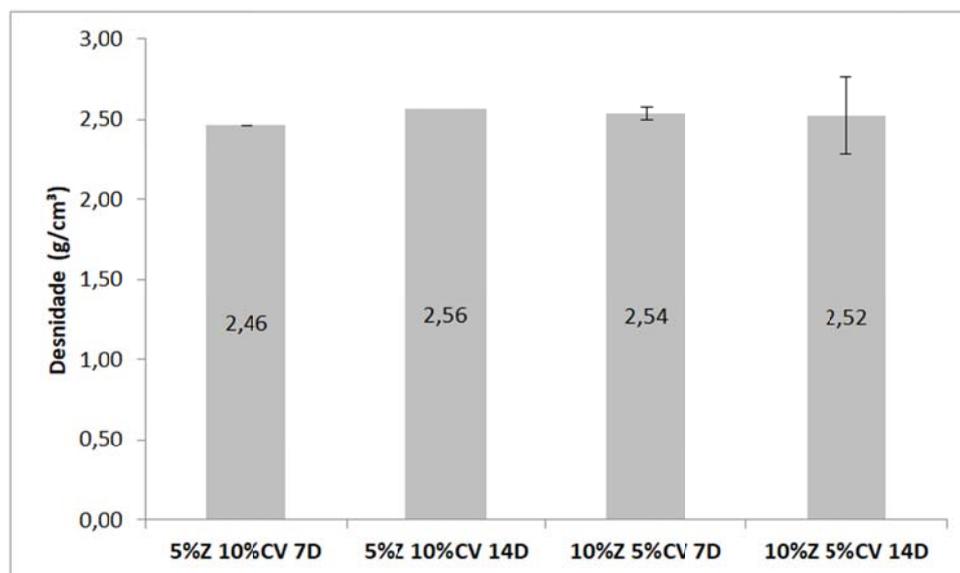


Figura 5.8- Massa específica determinada por picnometria por adsorção de N_2 dos corpos de prova de blendas de pasta cimento com zeólitas e cinzas volantes reagidas. Fonte: o Autor.

Os resultados mostraram que as massas específicas ficaram relativamente parecidas para as diferentes blendas, variando de 2,46 a 2,56 g/cm^3 . Schemmer *et al* (2023) encontraram um valor de massa específica de 2,23 g/cm^3 para pasta de cimento classe G, sem adições, e moldada e curada em condições similares a deste trabalho após 21 dias em reator. Dentre todas, a blenda 5%Z10%CV, 7 dias, foi a que apresentou a menor massa específica (2,46 g/cm^3), o que já era esperado devido ao retardo maior da hidratação da pasta de cimento provocado pelas cinzas volantes em 10% de substituição em massa ao cimento classe G. Nota-se que, embora o mais alto volume de vazios tenha sido observado nas blendas contendo 10% de zeólitas, isto não se refletiu na massa específica, o que pode ser um indicativo que a zeólita tenha um efeito de densificação da matriz.

5.3. Profundidade da Camada Carbonatada

As profundidades médias das camadas carbonatadas, bem como os percentuais de carbonatação das seções transversal e longitudinal são mostradas na Figura 5.9. O elevado desvio padrão nas medidas deve-se à heterogeneidade da profundidade da camada.

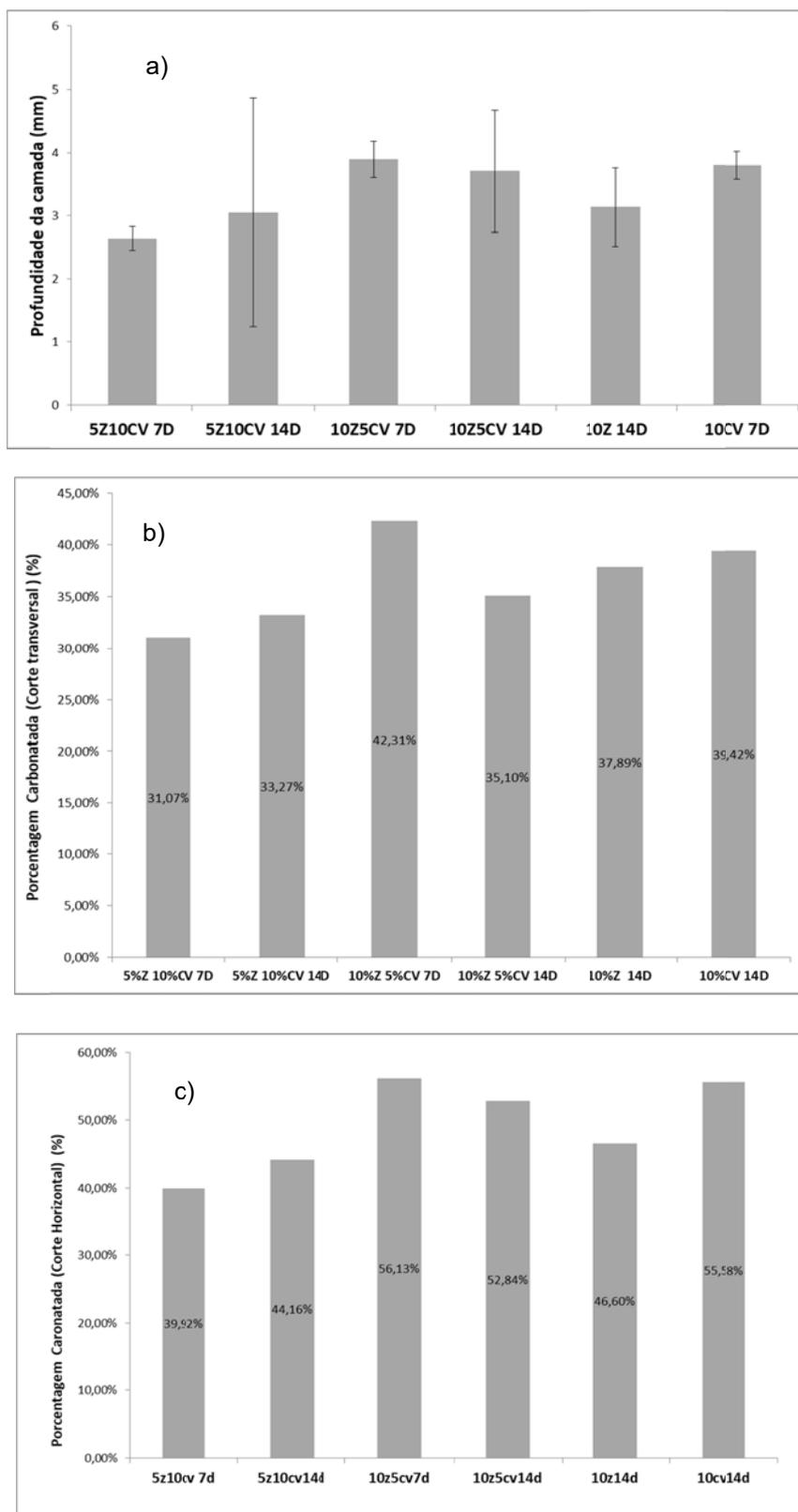


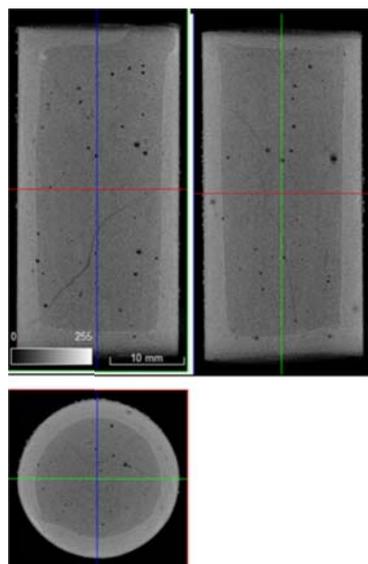
Figura 5.9- Comparativo da carbonatação devido à exposição das pastas à água saturada com CO_2 a 90°C e 15 MPa por 7 e 14 dias. a) Profundidade das camadas carbonatadas referentes às medidas horizontais em 8 pontos. b) Percentagem carbonatada (corte transversal das imagens de MCT). c) Percentagem carbonatada (corte horizontal das imagens de MCT) Fonte: Autor.

Na Figura 5.10 são apresentadas as imagens de MCT das seções longitudinal e transversal dos corpos de prova após serem expostos à água saturada com CO₂ na pressão de 15 MPa e 90°C de temperatura durante 7 e 14 dias, respectivamente, ilustrando a profundidade da camada alterada quimicamente. Pode-se observar que a camada alterada quimicamente é mais densa (mais clara) devido ao processo de carbonatação em meio ácido.

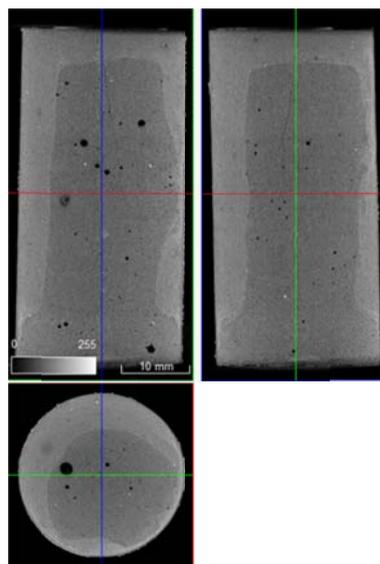
A pasta contendo somente cinza volante (10%CV) foi a que exibiu a maior camada carbonatada (5,5 mm). Este resultado concorda com os resultados de Zhang *et al.* (2013), no qual observaram que as amostras com maior quantidade de cinzas volantes (65% em volume) no cimento de poço, sob condições de sequestro geológico (50°C, 15,1 MPa) na presença de H₂S e CO₂ ao longo do tempo, foram mais susceptíveis à penetração de CO₂ e H₂S do que aquelas com menor quantidade de pozolana (35% em volume). Em comparação com o cimento sem adição de cinza volante, o cimento de poço com teor de 35% em volume cinzas apresentou resistência semelhante no que diz respeito ao ataque químico por CO₂ e H₂S. Kutchko *et al.* (2009) também encontraram uma camada carbonatada para o cimento com a adição de cinzas volantes superior ao cimento sem adição, mas com mecanismo de reação diferente. Observaram que, a dissolução da portlandita e a consequente lixiviação de cálcio a partir da matriz para a solução para formar uma zona degradada de alta porosidade com a presença de SiO₂ (s) amorfa é um processo mais gradual nas misturas pozolanas e assim menos crítico para comprometer as propriedades do cimento.

Pode-se notar que, em geral, a média das profundidades das camadas carbonatadas foram da mesma ordem de grandeza para a pasta somente com zeólitas e para as blendas com zeólitas e cinzas volantes, variando de 2,72 a 3,6 mm. Os valores encontrados são próximos dos valores reportados na literatura para pastas de cimento classe G sem adições. Moraes (2016) encontrou profundidades de camadas carbonatadas similares, de 2,80±0,18 mm e 3,46±0,27 mm por 7 e 14 dias, respectivamente, para pastas de cimento classe G expostas ao CO₂ nas mesmas condições deste trabalho. Enquanto Santos *et al.*, (2023) encontrou 3,6 mm também

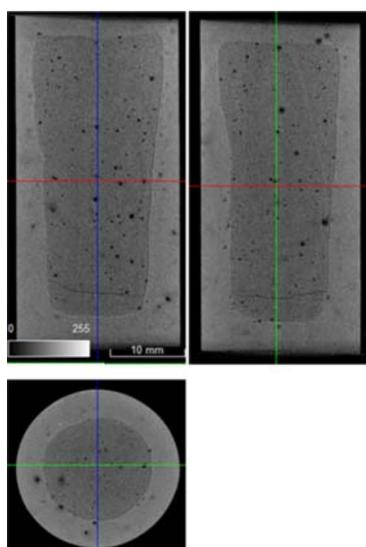
para a pasta de cimento classe G sob as mesmas condições experimentais deste trabalho após 7 dias de exposição ao CO₂.



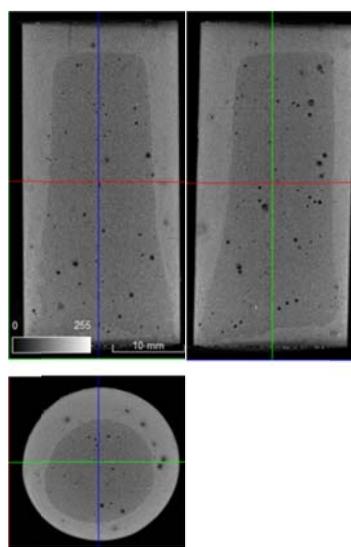
a) 5%Z10%CV- 7D



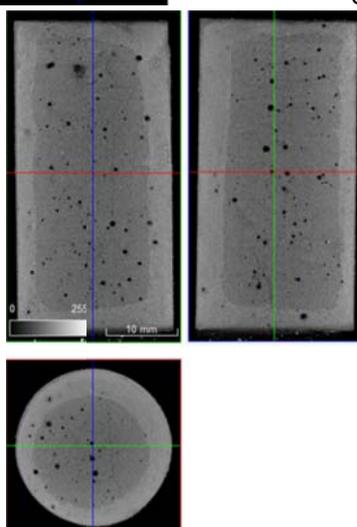
b) 5%Z10%CV- 14D



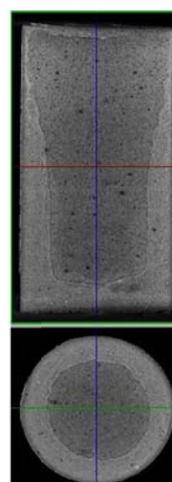
c) 10%Z5%CV-7D



d) 10%Z5%CV- 14D



e) 10%Z- 14D

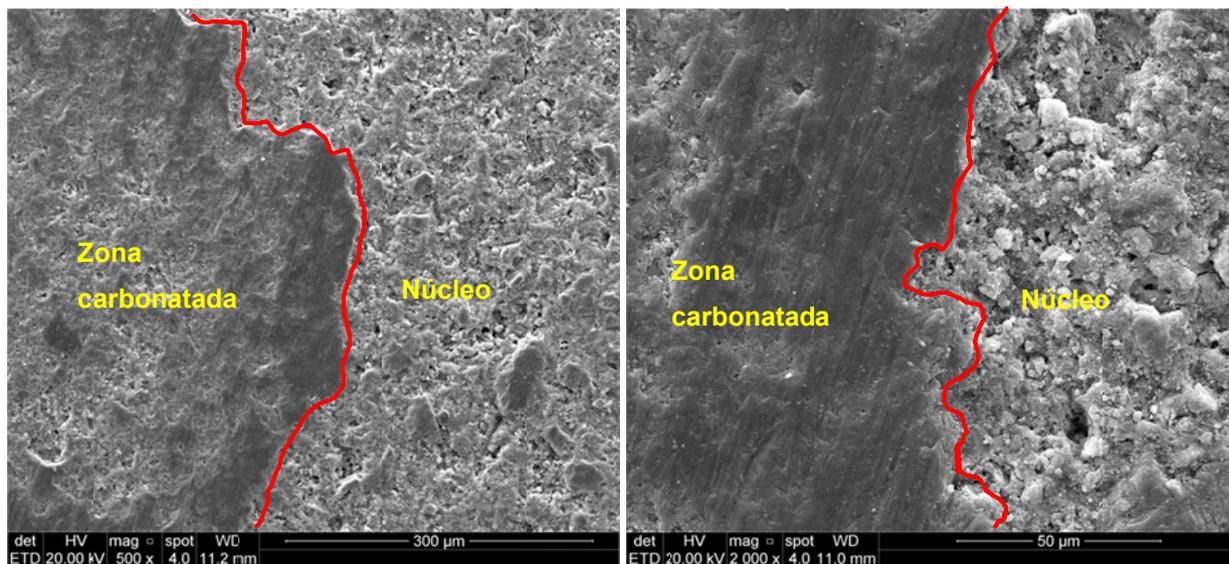


f) 10%CV-14D

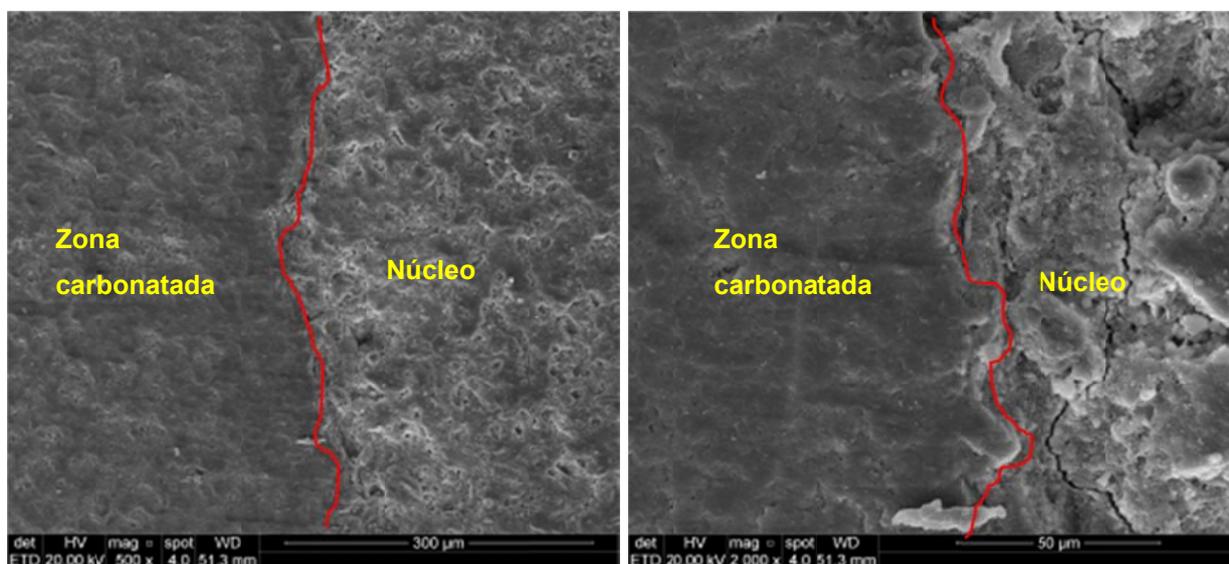
Figura 5.10- a) à f) Imagens de MCT das seções longitudinal e transversal do corpo de prova após imersão em água saturada com CO₂ a 15 MPa e 90°C por 7 e 14 dias. Fonte: Autor.

5.4. Microestrutura

Imagens de MEV da seção transversal dos corpos de prova ilustrando as diferenças microestruturais entre a camada carbonatada e o núcleo de amostras com 10% de cinzas volantes e 10% de zeólitas após exposição ao CO₂ a 15 MPa e 90 °C são apresentadas na Figura 5.11.



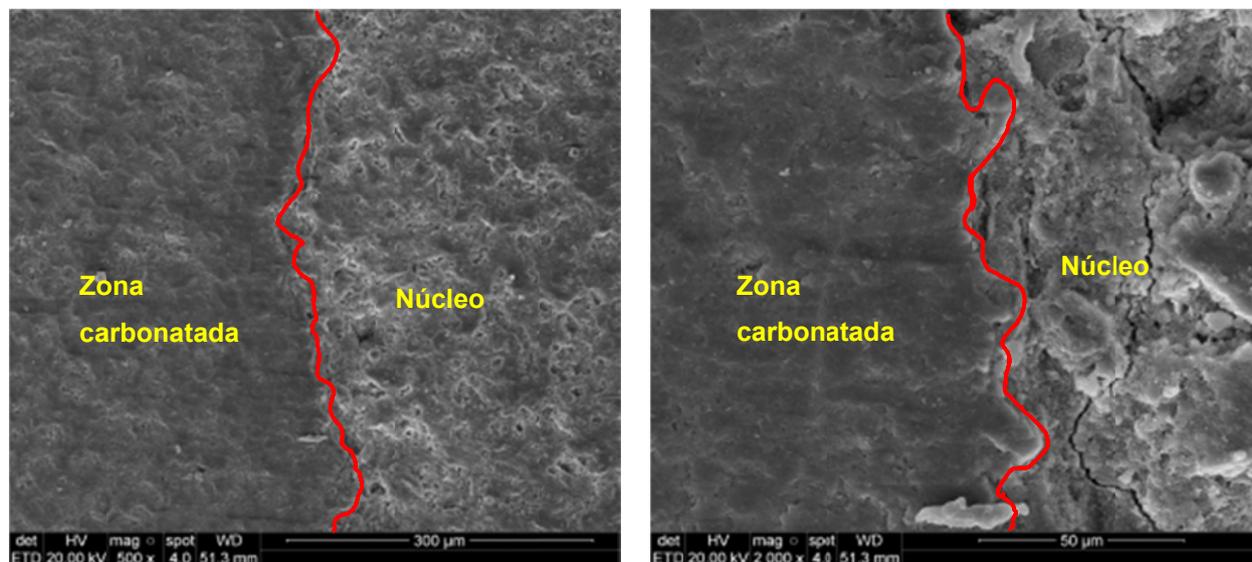
a) 10% CV- 14D



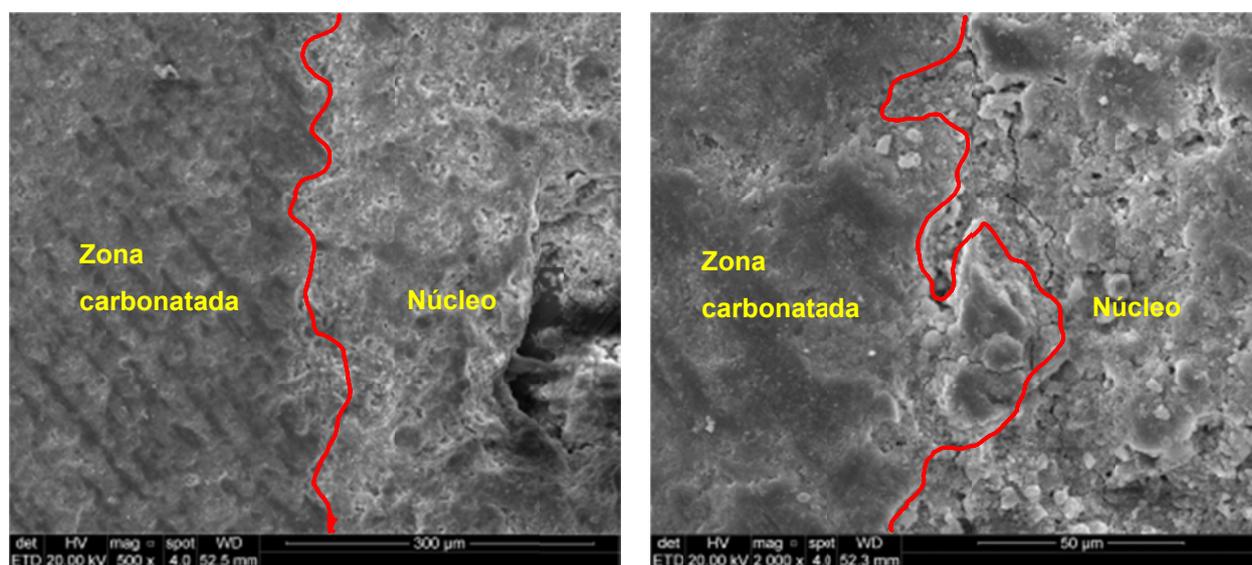
b) 10%Z- 14D

Figura 5.11 – Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das pastas de cimento contendo 10% de zeólita (a) e 10% cinzas volantes (b) após 14 dias no reator. Fonte: Autor.

Já as imagens de MEV para as blendas de pasta de cimento são mostradas nas Figuras 5.12 e 5.13. Pode-se observar que muitas amostras fraturaram na zona de depleção de portlandita, adjacente à zona carbonatada, devido à natureza frágil desta região que é de alta porosidade.

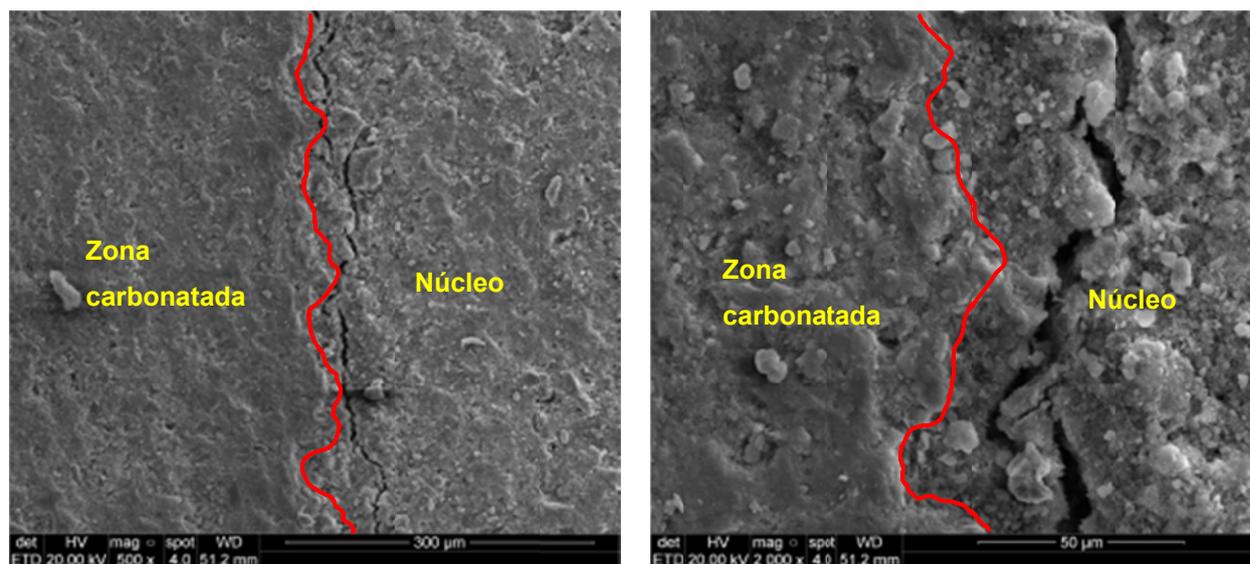


a) 5%Z10%CV- 7D

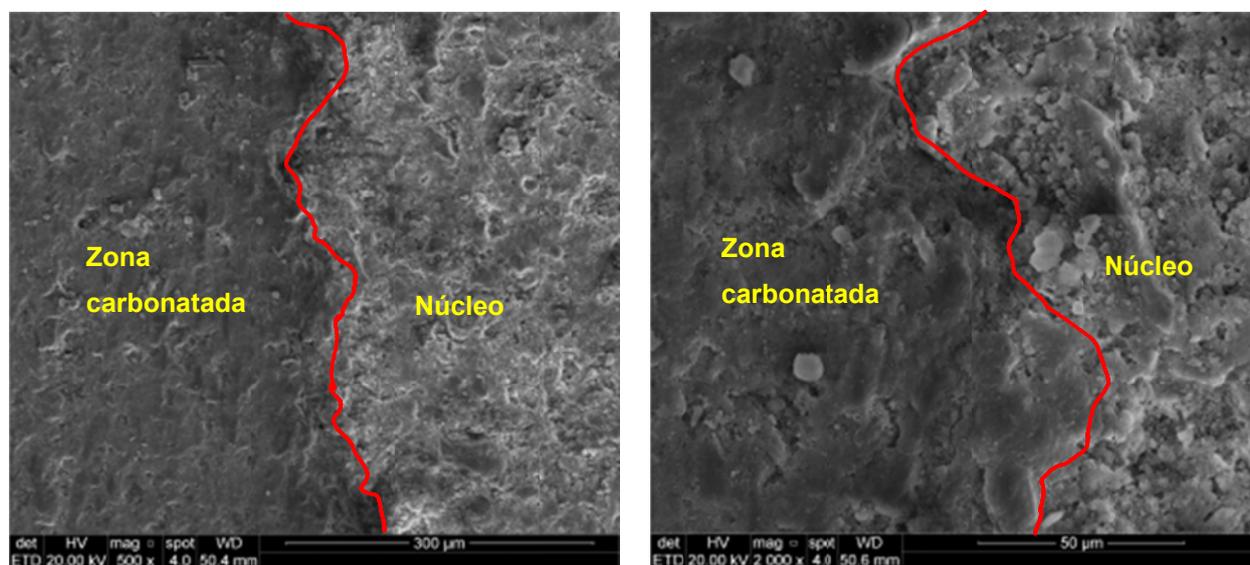


b) 5%Z10%CV- 14D

Figura 5.12– Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das blendas de pastas de cimento contendo 5% de zeólitas e 10% de cinzas volantes após exposição ao CO₂. Fonte: Autor.



a) 5%CV10%Z- 7D



b) 5%CV10%Z- 14D

Figura 5.13 – Imagens de MEV da seção transversal na interface da camada carbonatada e o núcleo de amostras das blendas de pastas de cimento contendo 10% de zeólitas e 5% de cinzas volantes após exposição ao CO_2 . Fonte: Autor.

As Figuras 5.14 a 5.17 mostram imagens da microestrutura do núcleo das amostras das pastas e blendas de cimento classe G com cinzas volantes e zeólitas.

Na microestrutura da amostra com 10%CV-14 D (Figura 5.14) pode-se observar quantidade significativa de etringita, provavelmente associada com hidratação

retardada devido às cinzas volantes. Sabe-se que a formação de etringita tardia pode levar à expansão do cimento provocando fissuras, além de reduzir a resistência à compressão em menores idades (Mehta e Monteiro, 2008).

A Figura 5.15 mostra a microestrutura da amostra somente com zeólitas na substituição de 10% em massa do cimento (10%Z- 14). Observa-se uma matriz relativamente menos densa para 10%Z-14 D que para 10%CV-14 D. Nota-se também que o CO₂ se difundiu até o núcleo da amostra 10%Z-14 D, uma vez que se observa a presença de carbonatos precipitados nesta região. Esta pasta somente com zeólitas apresentou baixa resistência à compressão, como será mostrado e discutido no item 6.0 deste trabalho.

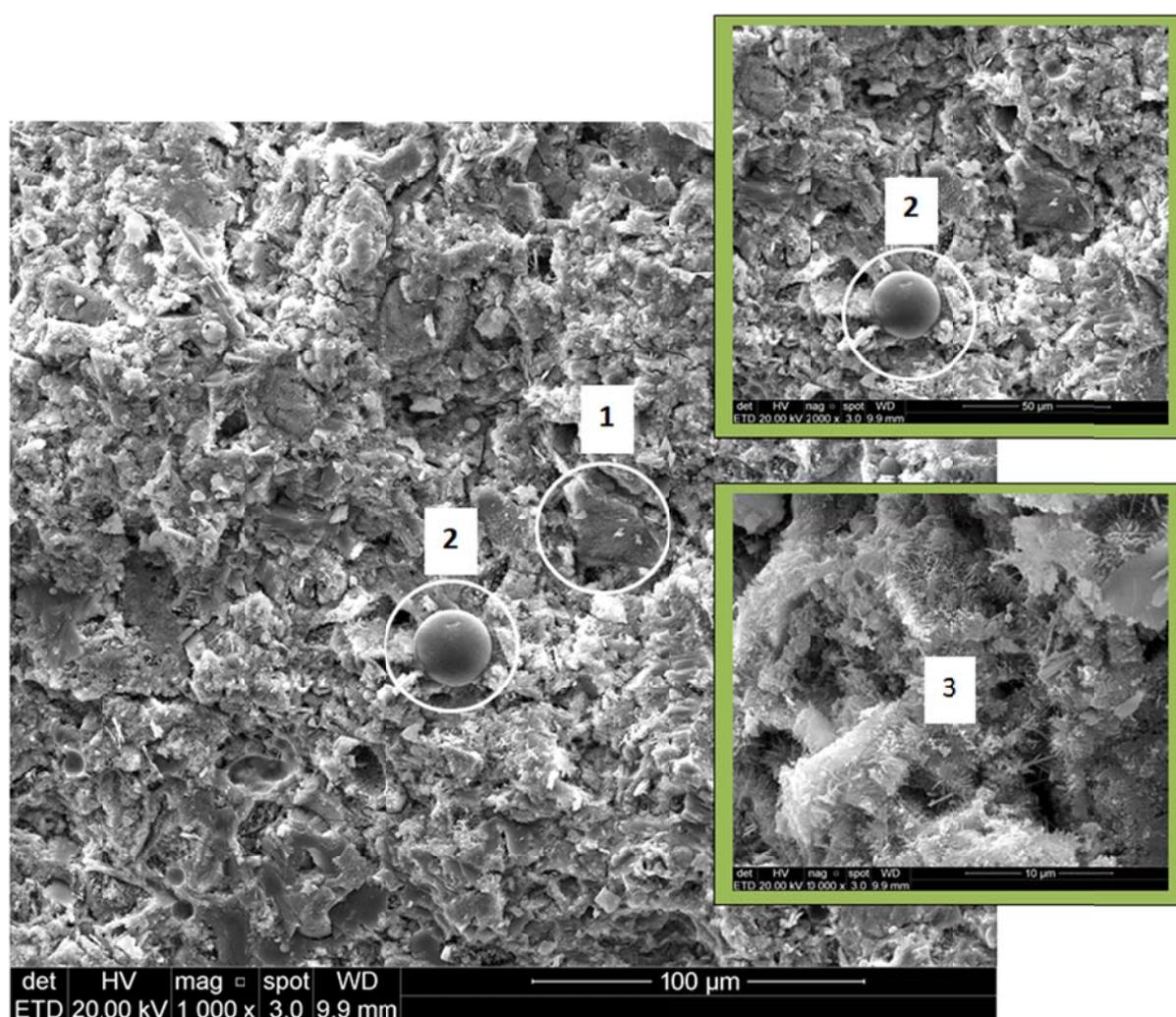


Figura 5.14 – Imagens de MEV da seção transversal do núcleo da amostra 10CV-14D. Legenda: 1- Portlandita, 2-Cinzas Volantes, 3- Etringita. Fonte: Autor.

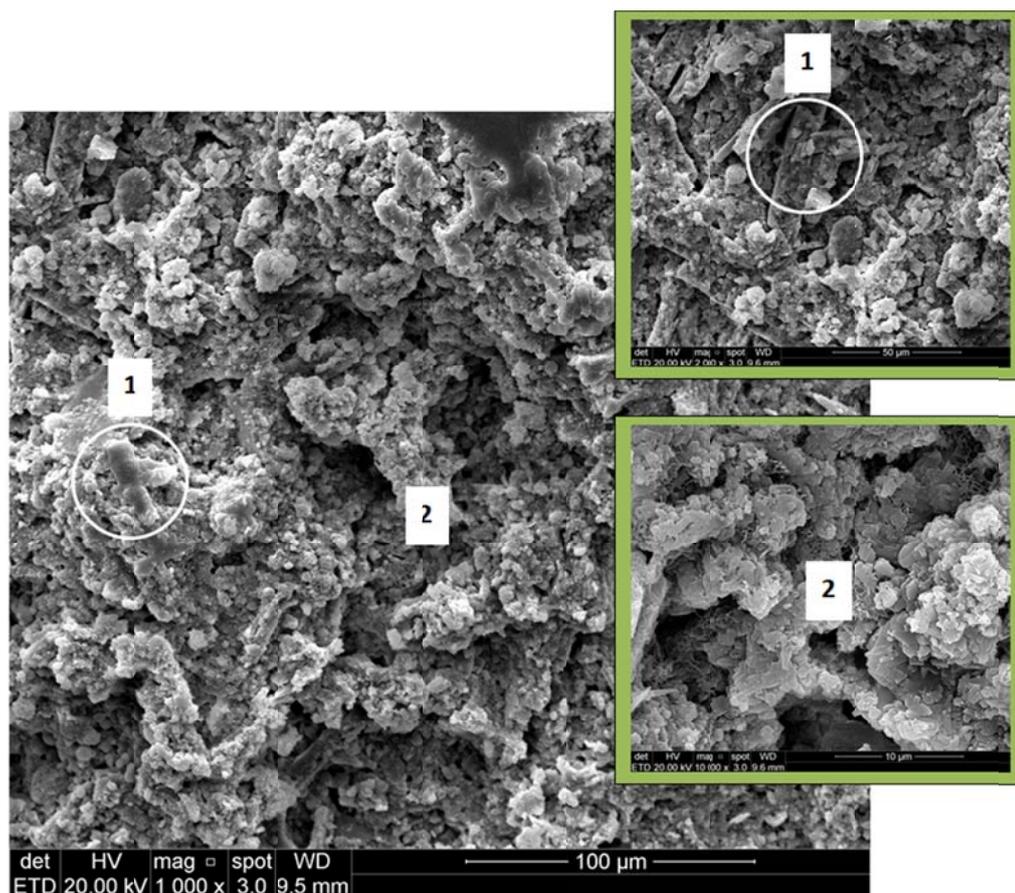
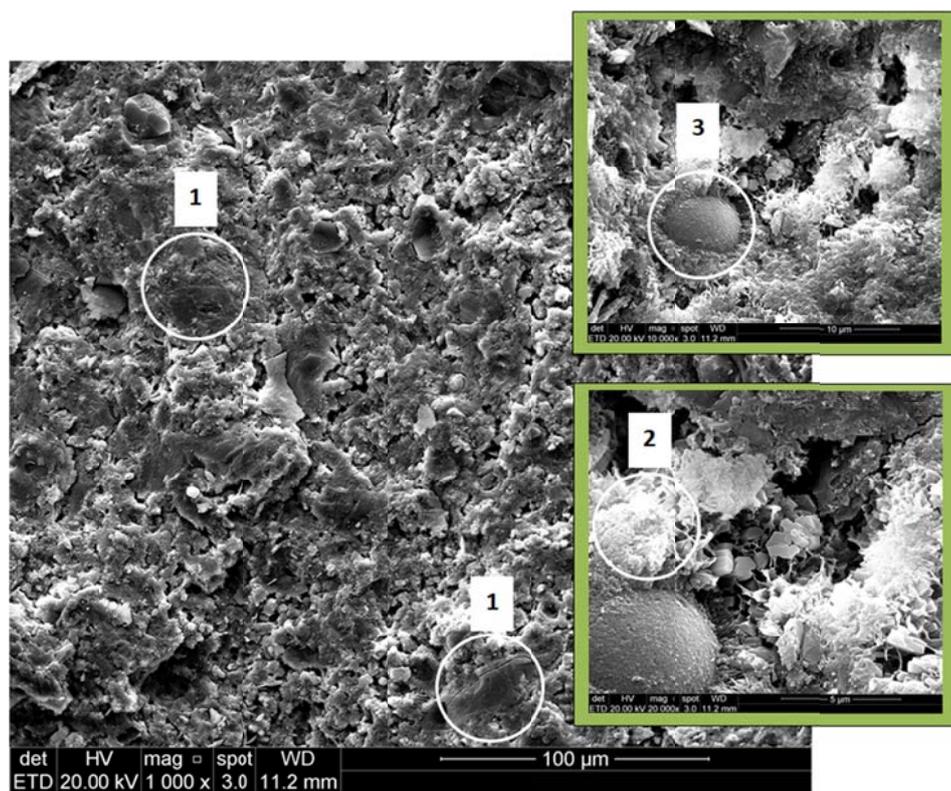


Figura 5.15 – Imagens de MEV da seção transversal do núcleo da amostra 10Z-14D. Legenda: 1- Portlandita, 2-Zona do núcleo totalmente carbonatada. Fonte: Autor.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram a microestrutura das blendas de pasta de cimento classe G. Pode-se observar que as blendas 10%CV5%Z e 10%Z5%CV (Figuras 5.17 e 5.18, respectivamente) apresentaram matriz mais densa que a pasta somente com zeólitas (10%Z-14D, Figura 5.15). Além disso, não se observa a presença de etringita como foi observado na pasta somente com cinzas volantes (10%CV-14D, Figura 5.14). A blenda com maior teor de zeólitas (10%Z5%CV) apresentou matriz menos compacta que a blenda 10%CV5%Z. Comparando-se o tempo de exposição ao CO₂ de 7 e 14 dias, pode-se observar que as blendas com 14 dias apresentaram uma matriz relativamente mais densa.

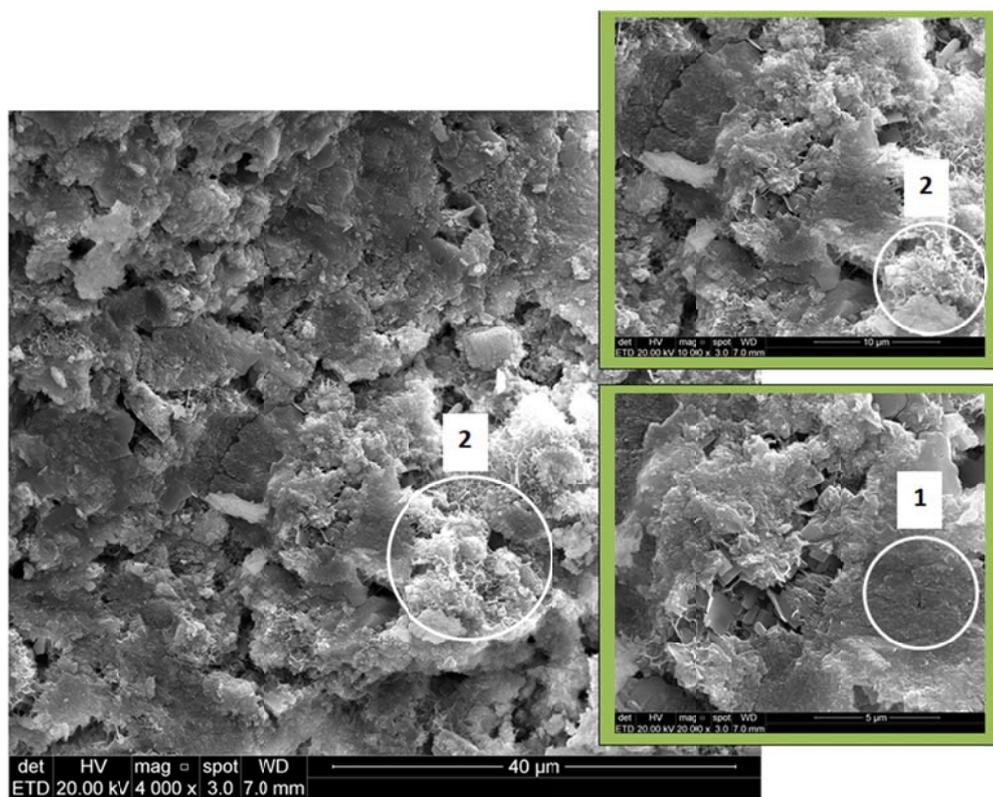


(a) 7 D

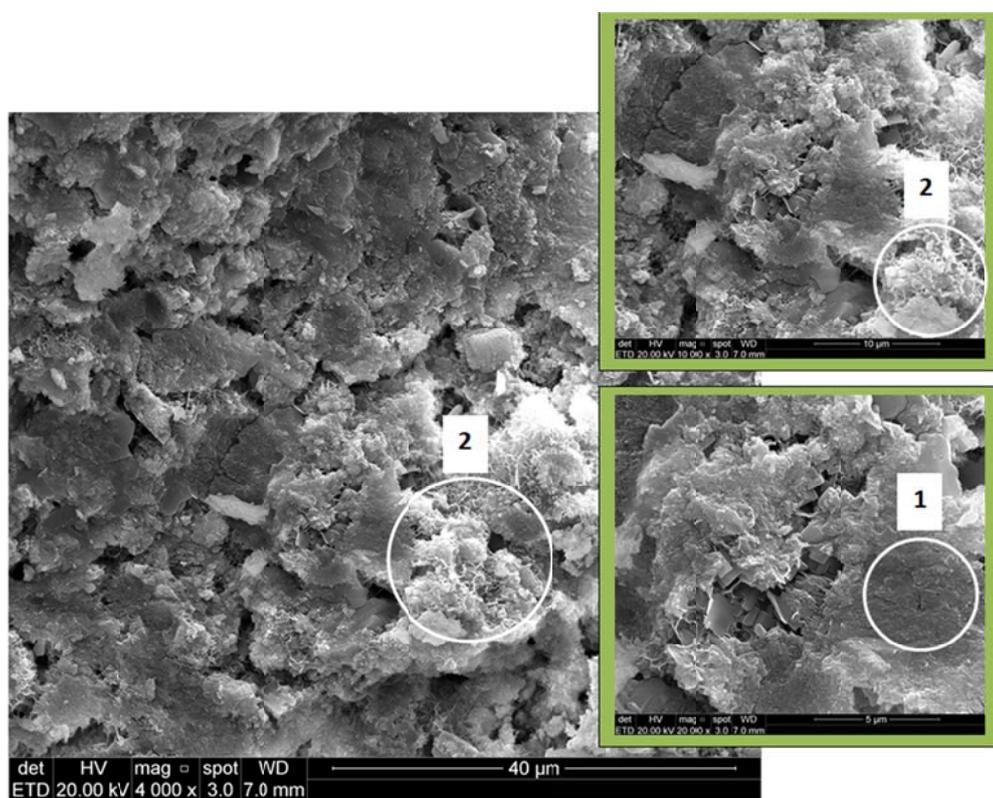


(b) 14 D

Figura 5.16 - Imagens MEV da seção transversal do núcleo das amostras 5Z10CV. Legenda: 1- Portlandita, 2-CaCO₃ (carbonato de cálcio), 3-Cinzas Volantes. Fonte: Autor.



a) 7 D



b) 14 D

Figura 5.17 – Imagens de MEV da seção transversal das amostras 10Z 5CV. Legenda: 1-Portlandita, 2- CaCO_3 . Fonte: Autor.

5.5. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as principais fases presentes nas pastas de cimento nas regiões do núcleo e da camada carbonatada.

Na Figura 5.18 são apresentados os espectros de DRX das diferentes pastas estudadas referentes ao núcleo dos corpos de prova. Pode-se observar que os principais componentes hidratados presentes na pasta referência são o hidróxido de cálcio (P-portlandita), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), assim como componentes não hidratados são o C_2S (B-Belita) e a C_3S (A-Alita). Adicionalmente, pode-se observar os picos característicos de carbonatos nas formas polimórficas de C-Calcita e A-Aragonita.

Foi realizada a quantificação dos principais componentes das pastas pelo método de refinamento de Rietveld e os resultados são apresentados na Tabela 5.1. Pode-se observar que as blendas contendo (10Z5CV e 5Z10CV) e a pasta com 10% de zeólita (10Z) foram as que apresentaram mais baixo teor de Portlandita. É importante salientar que a principal propriedade das pozolanas, como é o caso das cinzas volantes e zeólitas, é sua capacidade de reagir e se combinar com a portlandita, gerando produtos estáveis (C-S-H) com características aglutinadoras. Como resultado, espera-se diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio (portlandita) (Mehta e Monteiro, 2008). Um menor grau de hidratação (menor quantidade de Alita e Belita) foi observado para a blenda 5Z10CV e uma maior quantidade de material amorfo (o que pode estar relacionado com formação adicional de gel de C-S-H) foi observada para a pasta 10Z e para a blenda 10Z5CV.

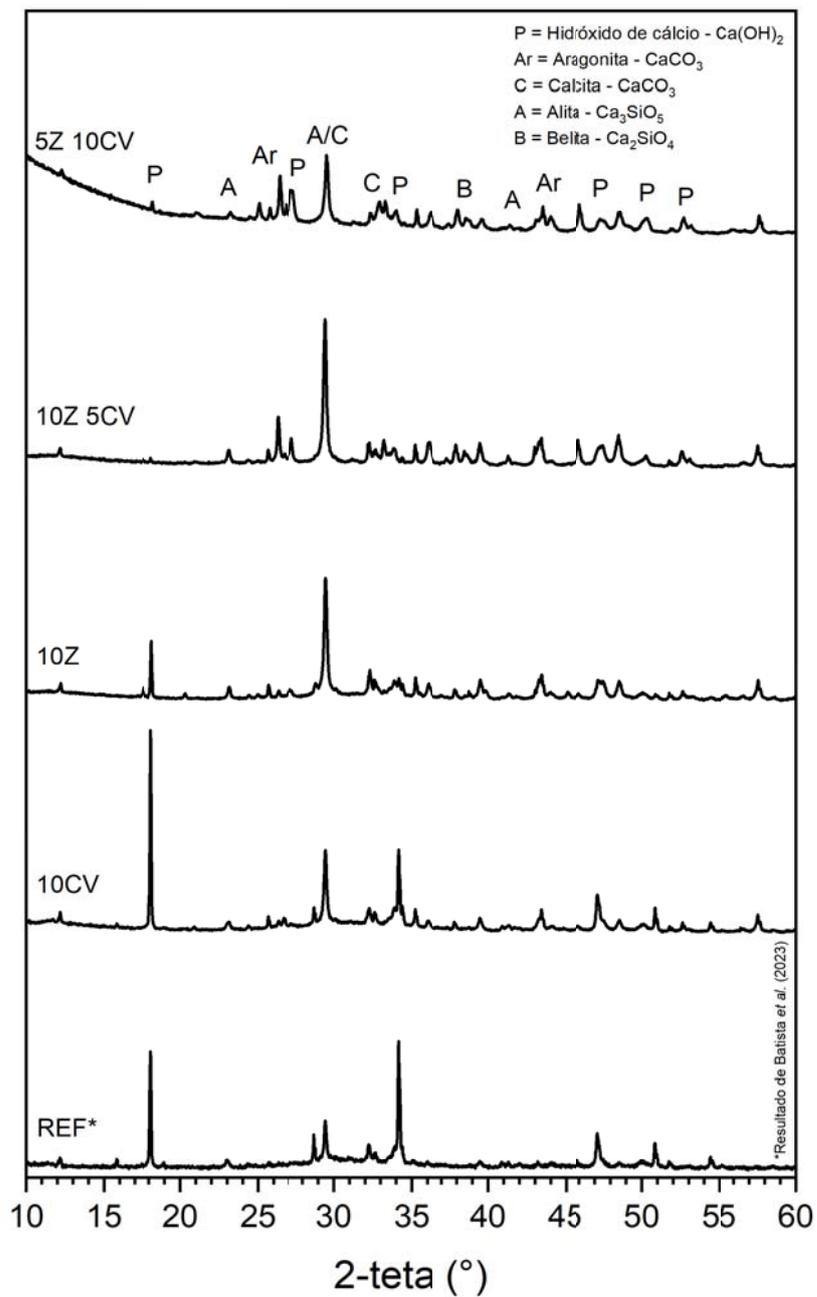


Figura 5.18- Difrátogramas das pastas de cimento classe G na região do núcleo (não carbonatada). Fonte: O autor.

Tabela 5.1- Quantificação dos principais componentes das pastas realizada pelo método de refinamento de Rietveld.

Pastas/ Blendas	Composto (% em peso)								Erro (Rb)%	GoF* *
	Alita/ Belita	Total Alita e Belita	Portlandita	Aragonita	Calcita	SiO ₂ (Quartzo)	Al ₂ O ₃ (Corindon)	Amorfo		
REF	2,5/14, 7	17,2	15,2	2,5	1,1	0,8	10	53,2	11,63	6,25
10CV	5,9/8,8	14,7	14,0	12,2	2,3	2,2	10	44,6	8,42	6,23
10Z	2,2/9,4	11,6	4,0	7,7	1,5	0,6	10	64,6	14,83	8,53
10Z5CV	1,3/4,7	6,0	2,2	16,0	1,6	0,3	10	64,1	14,11	7,65
5Z10CV	1,3/14, 1	15,4	2,4	21,4	3,1	4,6	10	43,1	12,44	6,24

** Gof- Good of fitness (usual para cimento <10%)

Na Figura 5.19 estão os espectros de DRX da camada carbonatada para as diferentes pastas e blendas. Pode-se observar que, após exposição ao CO₂, aparecem somente os picos característicos do carbonato de cálcio nas formas cristalinas de (A) aragonita e (C) calcita, além de (Q) quartzo (SiO₂). A presença de carbonato é devido ao processo de carbonatação da pasta, em que os produtos hidratados como o hidróxido de cálcio (o primeiro a reagir) e posteriormente o silicato de cálcio hidratado são consumidos pelo ataque ácido do CO₂ dissolvido na água (Kutchuko, 2008). O comportamento de carbonatação de todas as pastas foi similar.

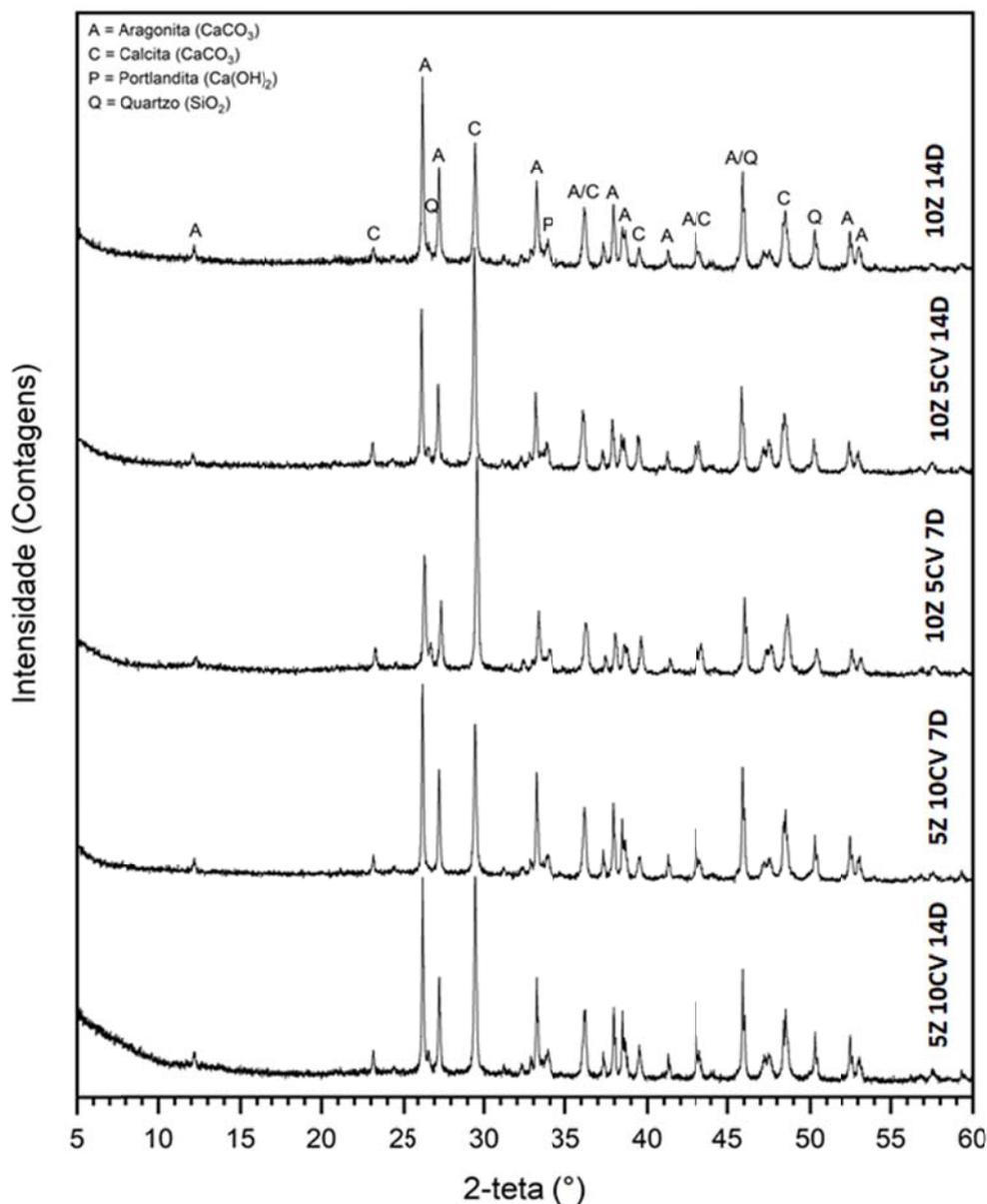


Figura 5.19- Espectros de DRX das camadas carbonatadas das pastas e blendas de zeólitas e cinzas volantes após 7 e 14 dias de exposição ao CO_2 . P= Portlandita, C= Calcita, A= Aragonita, Q= quartzo.

Fonte: Autor.

5.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5.20 apresentam-se os termogramas do núcleo das pastas e blendas com cinzas volantes e zeólitas, evidenciando a perda de massa característica da desidroxilação da portlandita (CH) aos 400°C . No Anexo I encontram-se as curvas para cada material com a respectiva primeira derivada. Todas as pastas e blendas

apresentaram menor perda de massa referente ao CH que a amostra referência, indicando que as cinzas volantes e as zeólitas apresentaram efeito pozolânico diminuindo a formação de CH. Luo *et al.* (2023) observaram efeito similar quando adicionaram zeólitas tipo 4A e 5 A em argamassas. Entretanto, nota-se uma perda da massa um pouco superior para as pastas só com cinzas ou só com zeólitas quando comparadas com as blendas contendo os dois materiais pozolânicos. Dentre as blendas, as com maior quantidade de zeólitas presentes nas amostras foram as que apresentaram a maior perda de massa relativa ao CH. Isto está provavelmente relacionado com uma maior quantidade de CH presente.

Nas blendas com cinzas volantes e zeólitas a perda de massa foi mais acentuada que as demais acima de 700°C, que corresponde à decomposição dos carbonatos (Luo *et al.*, 2023).

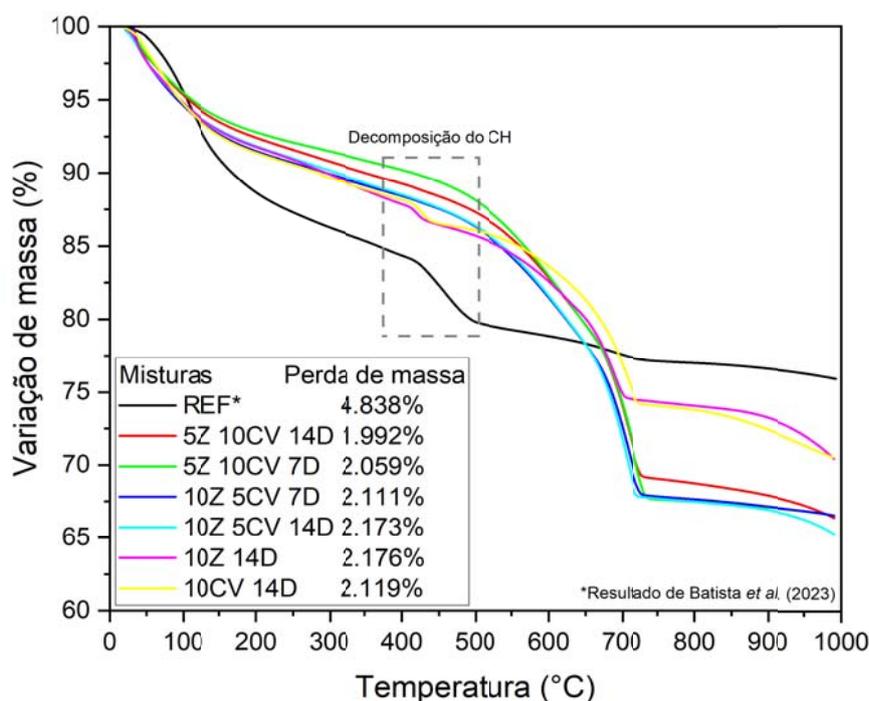


Figura 5.20- Termogramas das pastas e blendas de pasta de cimento classe G com adição de cinzas volante e zeólitas. Fonte: Autor.

5.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.21 mostra os espectros de FTIR para as todas as pastas de cimento estudadas. As atribuições das bandas presentes nos espectros estão na Tabela 5.2.

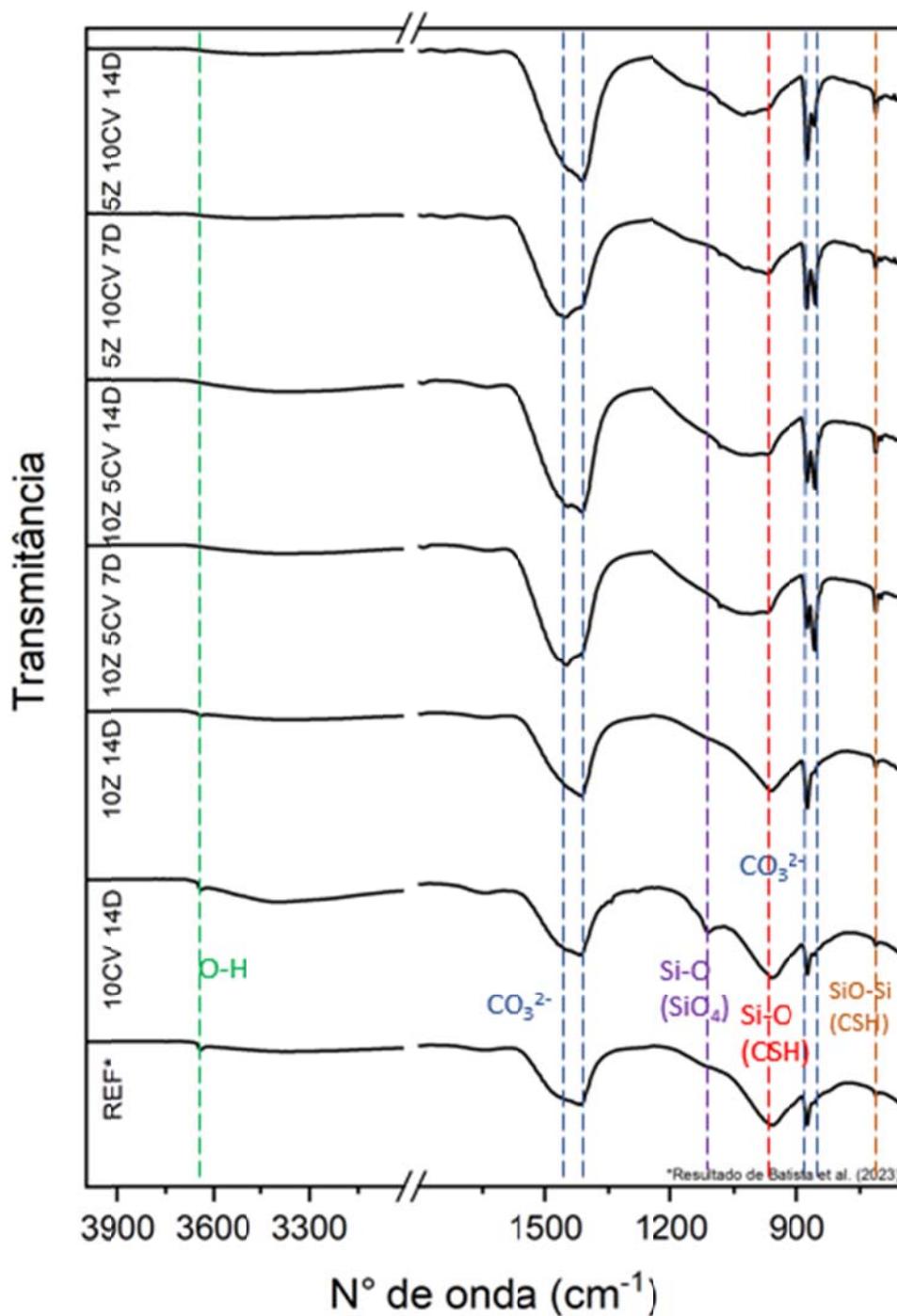


Figura 5.21- Espectros de FTIR das pastas e blends de pasta de cimento classe G com adição de cinzas volante e zeólitas. Fonte: Autor.

Tabela 5.2 – Bandas de absorção na região do infravermelho característico da pasta de cimento classe G referência e das blendas com cinzas volantes e zeólitas. Fonte: Autor

Atribuições (número de onda em cm^{-1})	Pasta Referência	10CV 14D	10Z 14D	10CV5Z 7D	10CV5Z 14D	10Z5CV 7D	10Z5CV 14D
Vibrações do grupo OH do Ca(OH)_2	3640	3640	3640	-	-	-	-
Estiramentos assimétricos de CO_3^{2-} do CaCO_3 (aragonita/calcita)	1440/1420 (1560-1350)	1440/1420 (1560-1350)	1440/1420 (1560-1350)	1440/1420 (1590-1330)	1440/1420 (1590-1330)	1440/1420 (1590-1330)	1440/1420 (1590-1330)
Vibrações de estiramento Si-O (SiO_4) ou Etringita	-	1100	-	-	-	-	-
Vibrações de estiramento Si-O (SiO_4) do C-S-H	970 (1050-890)	970 (1050-890)	970 (1050-890)	970 (1100-890)	970 (1100-890)	970 (1100-890)	970 (1100-890)
Deformações fora do plano de CO_3^{2-} do CaCO_3 (calcita)	875	875	875	875	875	875	875
Deformações fora do plano de CO_3^{2-} do CaCO_3 (aragonita)	-	-	-	850	850	850	850
Vibrações de estiramento Si-O (SiO_4) do C-S-H	710	710	710	710	710	710	710

Vibrações do grupo OH do Ca(OH)_2 aparecem como pequenas bandas em 3640 cm^{-1} , as quais são mais evidentes para a pasta referência e para as pastas com 10%CV e 10%Z. Estes resultados corroboram com os resultados de TGA.

A banda intensa em 1420 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos CO_3^{2-} do carbonato de cálcio, as quais são mais intensas e largas para as blendas.

As bandas de estiramentos Si-O (SiO_4) geralmente sobrepõem às bandas dos grupos SO_4^{2-} da etringita em aproximadamente 1100 cm^{-1} . Esta banda aparece apenas definida para a amostra 10%CV. Este resultado corrobora com as imagens de MEV (Figura 5.14) que mostram a presença de etringita nesta amostra.

A banda característica da presença de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), devido às vibrações de estiramento Si-O, aparece em 970 cm^{-1} . Esta banda apresenta-

se alargada e deslocada para número de onda maior para as blendas se comparadas com a pasta referência e com as pastas com 10%CV e 10%Z. Isto pode estar associado à maior comprimento de cadeia do C-S-H, o qual foi confirmado por RMN.

Em 875 e 850 cm^{-1} são encontradas pequenas bandas características de carbonato de cálcio referentes às vibrações da ligação de C-O nos grupos CO_3^{2-} . Três são as fases cristalinas de carbonatos de cálcio anidros calcita, aragonita e vaterita. A fase termodinamicamente mais estável é a calcita seguida pela aragonita e vaterita. Segundo Combes *et al.* (2022), o pico em 875 cm^{-1} pode ser atribuído à calcita ou vaterita, enquanto o pico em 855 cm^{-1} à aragonita. Pode-se observar que a banda em menor comprimento de onda (850 cm^{-1}) correspondente à aragonita somente aparece nas blendas de cinzas volantes e zeólitas.

A pequena banda em 710 cm^{-1} se deve às vibrações das ligações SiO-Si devido à ligação Si-O do grupo SiO_4^{2-} no C-S-H, sendo estas mais intensas nas blendas.

Os resultados de FTIR corroboram com os resultados de TGA, os quais evidenciam que as blendas com cinzas volantes apresentam menor quantidade de CH e C-S-H de cadeia mais longa.

5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN das amostras em ^{29}Si são apresentados na Figura 5.22. As mudanças químicas de ^{29}Si nos silicatos estão em geral localizadas entre -60 e -100 ppm (Bosque 2012; Santos, 2017, Santos, 2023). Os deslocamentos dos tetraedros de silício em função da presença das pozolanas (cinzas volantes e zeólitas), são apresentados na Tabela 5.3. Além disso, o grau de hidratação (α_c) e o comprimento médio das cadeias de C-S-H (MCL) foram quantificados usando as Equações (4.1) e (4.2) e os resultados com ^{29}Si são apresentados também na Tabela 5.3. As deconvoluções de todos os picos de RMN ^{29}Si estão no anexo II.

Os sinais Q^1 , Q_b^2 e Q_p^2 presentes nos espectros de RMN da Figura 5.22 podem ser relacionados às propriedades do gel de C-S-H (Santos, 2023) e suas respectivas localizações estão na Tabela 5.3. Q^1 representa o SiO_4 de final de cadeia, Q^2 são os tetraedros de meio de cadeia, sendo o Q_p^2 o tetraedro compartilhado e o Q_b^2 de ponta. Um sinal de Q^1 de maior intensidade que Q_b^2 pode ser associado com uma cadeia mais curta de C-S-H. Já um aumento na relação Q^2/Q^1 indica uma redução na razão de Ca/Si. Os sinais Q^0 e $Q^0(H)$ são sinais relativos às fases anidras (C_3S e C_2S).

As análises de RMN comprovaram o alongamento da cadeia de C-S-H nas blendas contendo zeólitas e cinzas volantes, sendo superior à amostra referência. Este alongamento na estrutura química é crucial para a melhor resistência ao ataque ácido do CO_2 . Já as pastas só com cinzas volantes ou só com zeólitas tiveram uma pequena redução no comprimento da cadeia. Estudos com adição de escórias de aciaria ou pozolanas em pastas de cimento tem demonstrado que as pastas apresentam cadeia mais longa de C-S-H (Bosque, 2012). Além disso, as blendas apresentaram um aumento na relação Q^2/Q^1 indicando uma redução na razão de Ca/Si, provavelmente associado à formação de C-A-S-H devido a presença das pozolanas nas pastas como indicado pelo aumento no sinal Q_b^2 .

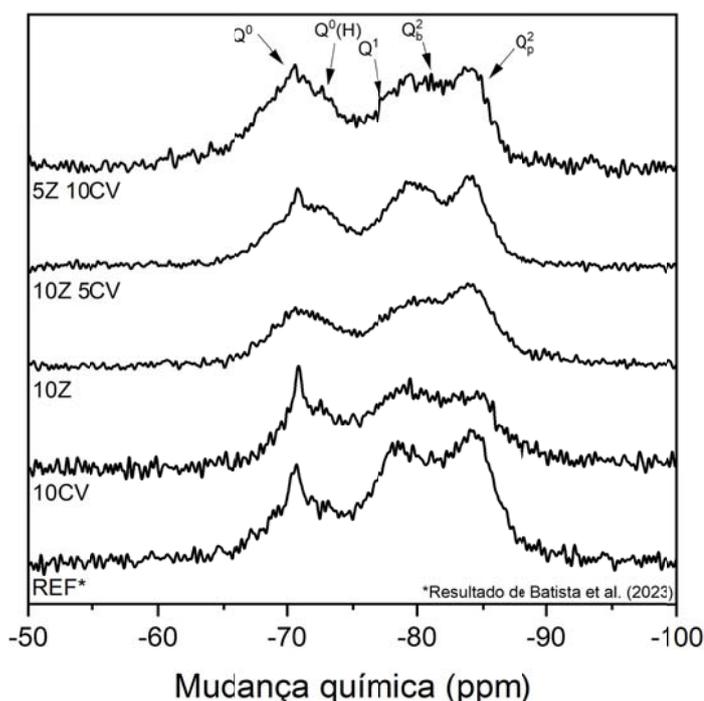


Figura 5.22 – Espectros de RMN das pastas e blendas em ^{29}Si . Fonte: Autor.

As pastas com pozolanas apresentaram em média um grau de hidratação de cerca de 48%, sendo um superior à da pasta referência (41%). A blenda com 5%Z10%CV foi a exceção uma vez que apresentou o menor grau de hidratação (38%).

Tabela 5.3 – Resultados de deconvolução dos picos de RMN das amostras em ^{29}Si . Fonte: Autor.

^{29}Si	Mudança química (ppm) / Intensidade relativa Q^n (%)										α_c (%)	Q^2/Q^1	C-S-H MCL
	Q^0		$Q^0(\text{H})$		Q^1		$Q^2_b(1\text{Al})$		Q_p^2				
Referência	-70,68	27,08	-73,08	14,61	-78,53	26,3	-81,06	10,05	-83,98	28,96	41,46	1,48	5,35
10% CV	-70,84	17,38	-72,52	15,47	-79,45	28,88	-81,55	13,52	-84,52	24,76	53,88	1,33	5,12
10% Z	-70,61	20,21	-73,01	13,41	-79,75	32,36	-82,43	10,76	-83,83	23,27	52,79	1,05	4,44
5% Z 10% CV	-70,58	31,13	-72,63	12,88	-79,47	20,35	-81,06	15,44	-83,58	20,19	38,21	1,75	6,26
10% Z 5% CV	-70,77	20,24	-72,68	16,97	-79,14	22,96	-80,6	15,27	-83,78	24,56	47,75	1,73	6,13

A Figura 5.23 mostra os espectros de RMN das amostras em ^{27}Al , os quais mostram o Al em coordenação tetraédrica, o qual pode estar associado à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} no C-S-H formando o C-A-S-H. A deconvolução de todos os picos de RMN ^{27}Al estão no anexo II.

Na faixa do A (VI), segundo a literatura, estão presentes três picos principais. O sinal mais intenso próximo de 9 ppm corresponde ao monossulfato de alumínio e cálcio (AFm). À esquerda do sinal do AFm aparece um pequeno pico da etringita (AFt) à cerca 13 ppm, e um pequeno ombro à direita do sinal do AFm próximo de 3,5 ppm está relacionado a uma fase de aluminato amorfo, devido reações de precipitação na superfície do C-S-H ou encontrado como uma fase separada (TAH) (Santos, 2017).

A etringita é um composto de sulfato de cálcio e alumínio hidratado que se forma nos primeiros momentos de hidratação do cimento sendo responsável pela pega e endurecimento iniciais. Contudo, a formação de etringita tardia em sido relatada na literatura e sua formação se dá como consequência da inibição da reação ou decomposição térmica da etringita primária por excesso de calor. Desta forma, quando a etringita tardia se forma com a pasta endurecida, esta gera tensões internas podendo induzir a formação de microtrincas.

O sinal entre 60 e 70 ppm pode ser associado à incorporação Al^{3+} no C-S-H. Pode-se verificar na Figura 5.24 que a localização, largura e intensidade dos picos variam para as diferentes pastas. O Al^{3+} pode levar também a um deslocamento químico para um Q^n (1Al) de 3-5 ppm e para um Q^n (2Al) de 10 ppm (Bosque, 2012), como pode-se também constatar na Figura 5.24. A quantificação a partir da deconvolução dos picos por ^{27}Al é mais complexa que para ^{29}Si . Assim, sugere-se que um estudo mais aprofundado de RMN seja realizado em trabalhos futuros.

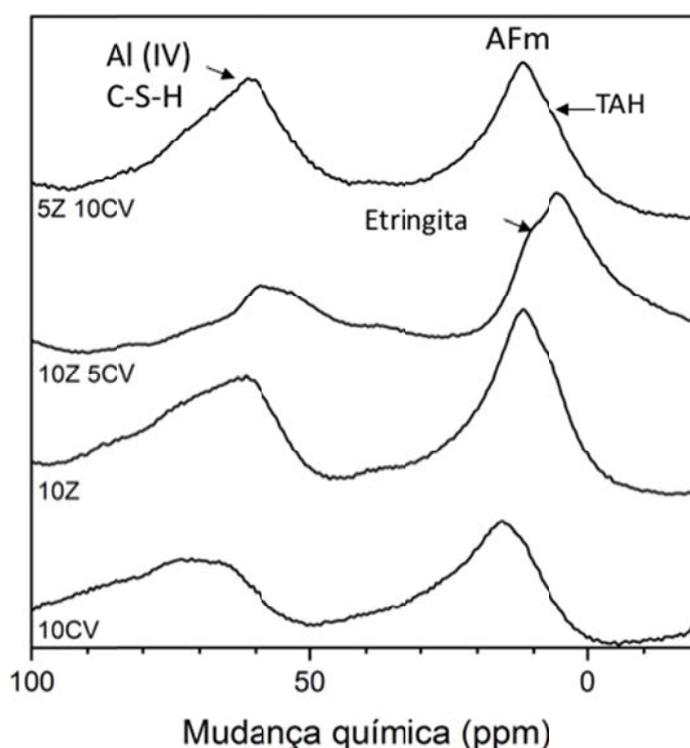


Figura 5.23 – Espectros de RMN das pastas e blendas em ^{27}Al . Fonte: Autor

5.9. Resistência à Compressão

A Figura 5.24 mostra os resultados dos ensaios de resistência à compressão para a pasta referência e para as pastas e blendas com cinzas volantes e zeólitas em função do tempo de exposição ao meio rico com CO_2 , bem como das pastas sem degradação (sem ser exposta ao CO_2).

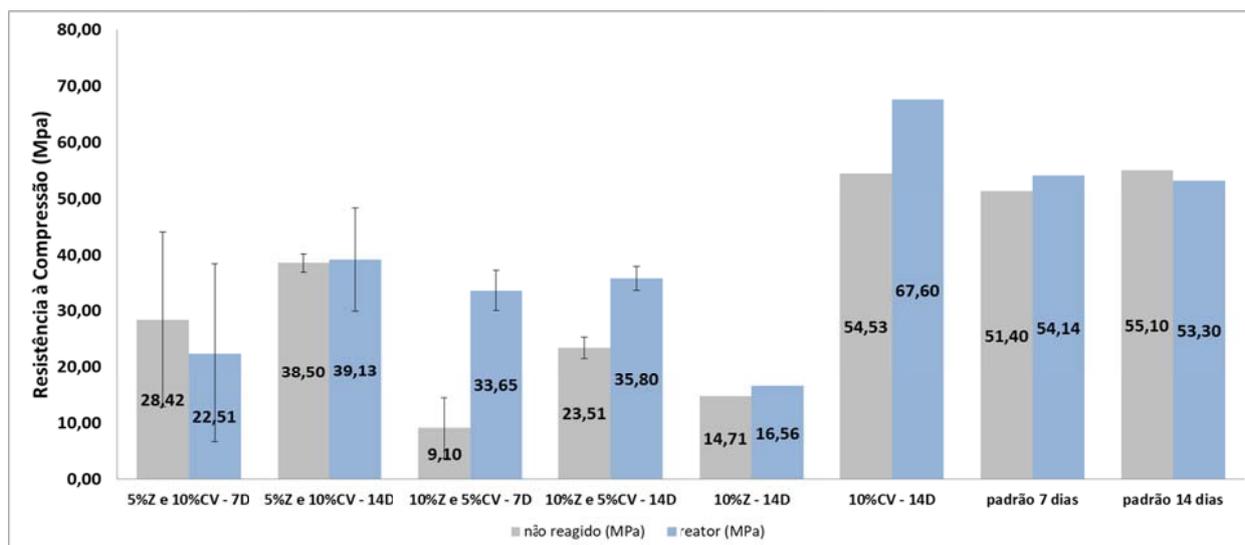


Figura 5.24 – Resistência à compressão para as pastas com adições de zeólitas e cinzas volantes de carvão antes e após exposição ao CO₂. Fonte: Autor.

A pasta referência apresentou resistência à compressão em média de 51 e 55 MPa para 7 e 14 dias de idade, respectivamente, e permaneceu com valores próximos após exposição ao CO₂ (Moraes, 2012).

A pasta somente com cinzas apresentou resistência a compressão próxima à da pasta referência antes da exposição ao CO₂ (54,73 MPa). Após a exposição ao CO₂, a resistência à compressão foi 27% superior à pasta referência (67,6 MPa).

Já pasta contendo somente com 10% de zeólitas apresentou baixa resistência à compressão, alcançando valores de 14,71 e 16,46 MPa aos 14 dias, antes e após exposição ao CO₂, respectivamente. Sedić e Pašić (2015) otimizaram as pastas de cimento para poços de petróleo pela adição de zeólitas do grupo clinoptilolita (naturais) em teores de 20%, 30% e 40% e os resultados obtidos em termos de resistência à compressão foram próximos aos obtidos neste trabalho. Resistências à compressão de 15,29 MPa para 20%, 17,28 MPa para 30% e 15,27 MPa para 40% de zeólita após 3 dias de cura foram obtidas. Kocak, Tascı e Kaya (2013) também adicionaram zeólitas em várias proporções (5%, 10%, 15% and 20% em peso) mas em argamassas de cimento Portland. Observaram uma resistência à compressão de 38 MPa aos 7 dias de

idade para um teor de 10% de zeólitas, e quanto maior a quantidade de zeólitas também menor foi resistência à compressão.

As blendas com cinzas e zeólitas apresentaram valores mais baixos de resistência à compressão que a pasta referência, porém superior às resistências das pastas apenas com zeólitas. De modo geral, não houve perda expressiva na resistência à compressão quando exposto ao CO₂ para todos os sistemas. Em alguns casos houve até um aumento na resistência, o que pode estar relacionado ao preenchimento dos poros do cimento com carbonatos devido ao processo de carbonatação.

A resistência mínima para o cimento classe G com 44% de a/c é de 10,3 MPa para um período de cura de 8h a 60°C, conforme a Norma API10A, sendo que a norma não apresenta requisitos para resistência após 24h de cura.

6. CONCLUSÕES

Ambos os materiais, cinzas volantes e zeólitas, tiveram atividade pozolânica nas pastas e blendas de cimento classe G, como evidenciado pela microestrutura produzida e análises de DRX, termogravimétrica (TGA), FTIR e RMN.

A substituição de 10% em massa de cinzas volantes ao cimento classe G permitiu alcançar resistência à compressão similar ao da pasta referência. Porém, a resistência à compressão da pasta com cinzas aumentou após exposição ao CO₂ devido ao processo de carbonatação que produziu camada carbonatada superior ao da pasta referência.

A substituição do cimento classe G por 10% em massa de zeólitas tipo 4A foi prejudicial à resistência da pasta, devido a carbonatação causada pela difusão do CO₂ para além da camada carbonatada visível das amostras. Além disso, o volume de vazios foi maior nas pastas com 10% de zeólitas, indicando que as zeólitas favoreceram este aspecto podendo contribuir para a redução da resistência à compressão e criar caminhos preferenciais para o CO₂ se difundir mais facilmente na pasta. Os vazios podem ter origem na aglomeração de partículas, mesmo tendo sido utilizado ultrassom para alcançar uma dispersão mais homogênea.

As blendas com cinzas volantes e zeólitas apresentaram propriedades intermediárias, mostrando uma matriz mais compacta e uma menor camada carbonatada em relação ao uso de somente cinzas. A presença de cinzas volantes e zeólitas nas blendas permitiram alcançar uma resistência à compressão superior à pasta somente com adição de zeólitas e a resistência à compressão aumentou significativamente de 7 para 14 dias.

Em geral, os melhores resultados obtidos para as propriedades das pastas e blendas, considerando as análises realizadas, foi para a blenda na proporção de 5% de zeólitas e 10% de cinzas volantes em substituição para o cimento, conforme Tabela 7.1.

Tabela 7.1 Tabela comparativa de desempenho (1° ao 5° lugar) das pastas e blendas aos 14 dias quanto às propriedades avaliadas. Fonte: Autor

Amostra	Trabalhabilidade (diâmetro de espalhamento) (maior p/ menor)	Diâmetro médio dos poros (menor p/ maior)	Volume total de poros (BET) (menor p/ maior)	Volume total de Vazios (menor p/ maior)	Carbonatação (% em área) (menor p/ maior)	Profundidade camada carbonatada (mm) (menor p/ maior)	CH em % em massa (TGA) (maior p/ menor)	Comprimento cadeia de CSH (RMN) (maior p/ menor)	Resistência à Compressão (maior p/ menor)
Ref.	2	2	4	-	-	2	5	3	1
10Z	5	4	3	-	2	4	3	5	5
10CV	1	1	1	-	3	5	4	4	2
5Z 10CV	3	5	2	1	1	1	1	1	3
10Z 5CV	4	3	5	2	4	3	2	2	4

As blendas de zeólitas e as cinzas volantes como materiais pozolânicos utilizados em substituição a uma porcentagem de cimento classe G, apresentam as vantagens de serem materiais sustentáveis, retirados dos resíduos ambientais da queima de combustíveis fósseis e minerais, além das cinzas terem grandes disponibilidades na indústria, possibilitando criar pastas para reparos de poços de petróleo depletados para armazenamento de CO₂ com propriedades adequadas. Além disso, estas pastas têm potencial para uso em poços de alta temperatura e em formações de baixa resistência à fratura devido a boa estabilidade térmica dos materiais pozolânicos, boa fluidez da pasta conferida pelas zeólitas e cinzas e a alta resistência mecânica oferecida pelas cinzas volantes.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para estudos futuros envolvendo blendas de cinzas volante e zeólitas sugere-se:

- Testar teores menores e maiores de cinzas e zeólitas;
- Testar o emprego de outros tipos de zeólitas;
- Realizar testes de carbonatação a alta pressão a altas temperaturas (acima de 100°C até 300°C);
- Determinar calor de hidratação das diferentes blendas;
- Realizar um estudo de reologia das blendas;
- Testar aditivos para redução de incorporação de ar, entre outros;
- Testar outras proporções de água/cimento.

8. ANEXO I- TERMOGRAMAS (TGA) DAS PASTAS COM AS PRIMEIRAS DERIVADAS

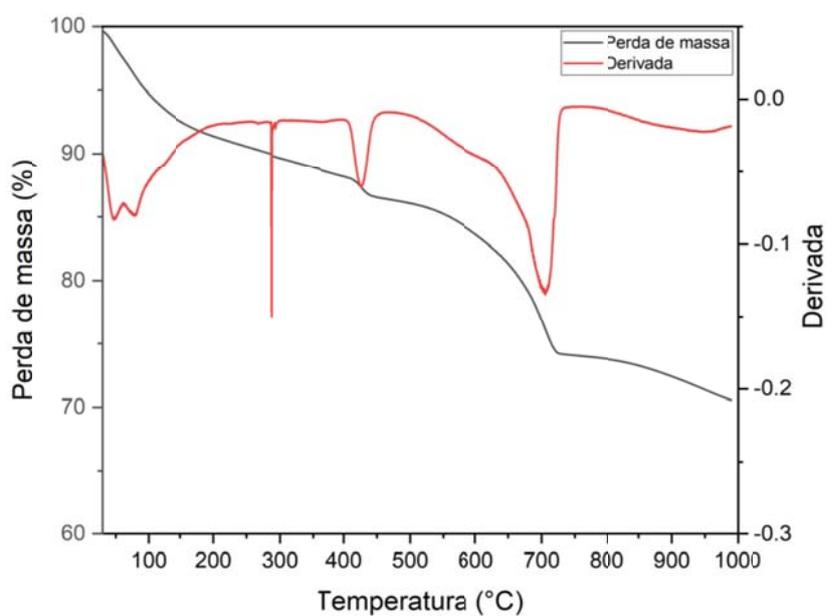


Figura 8.1- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%CV-14D. Fonte: Autor.

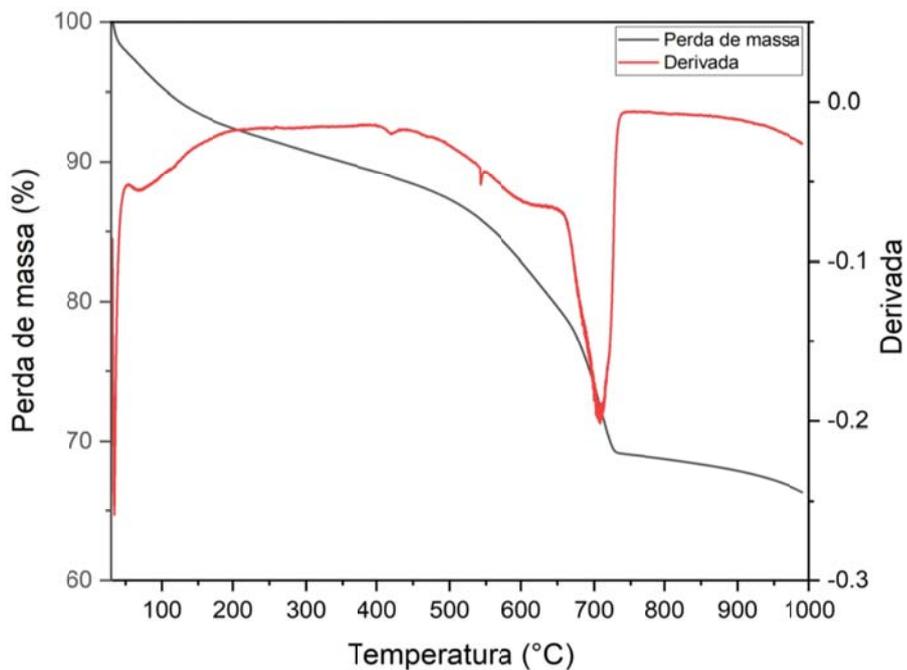


Figura 8.2- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 5%Z10%CV 7D. Fonte: Autor.

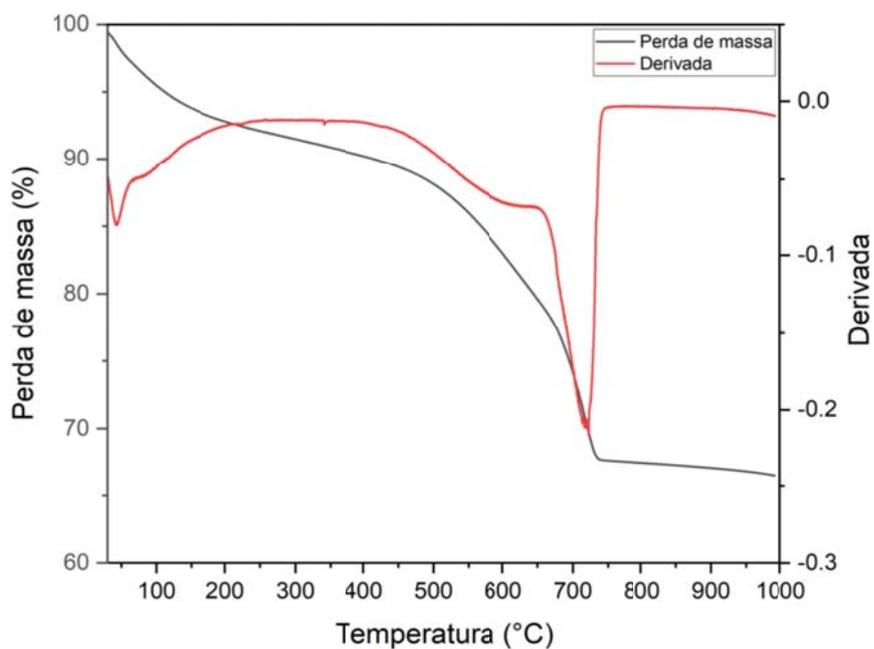


Figura 8.3- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 5%Z 10%CV-14D. Fonte: Autor.

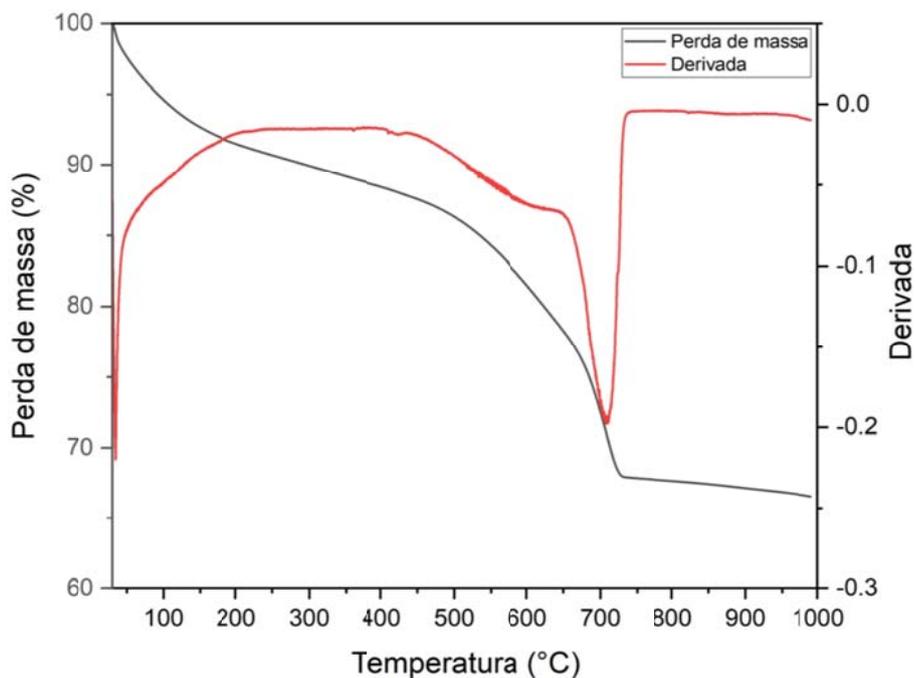


Figura 8.4- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 5%CV-7D. Fonte: Autor.

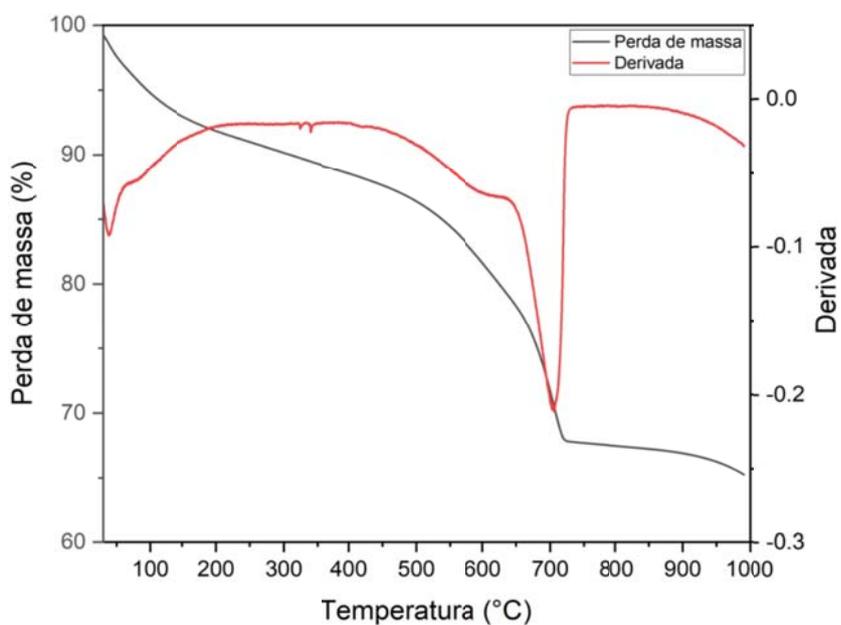


Figura 8.5- Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 5%CV-14D. Fonte: Autor.

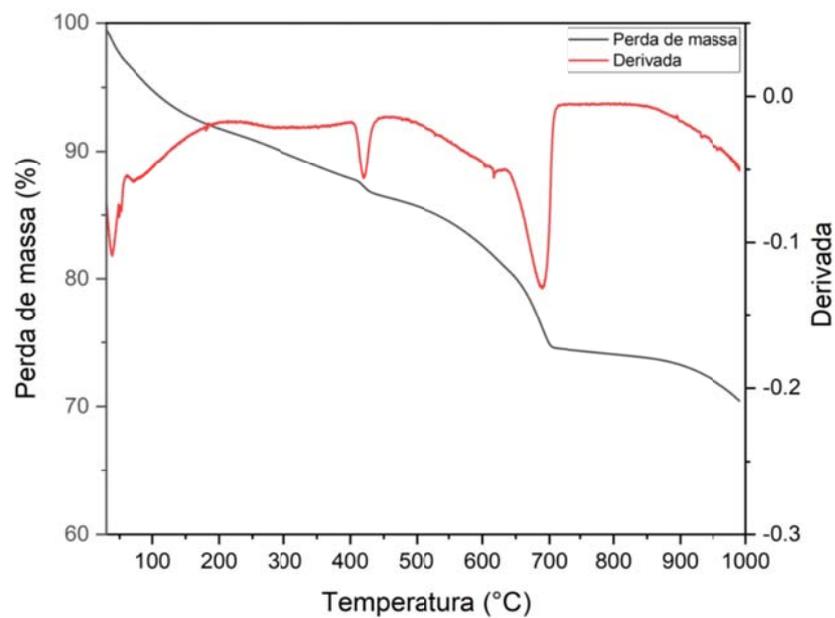
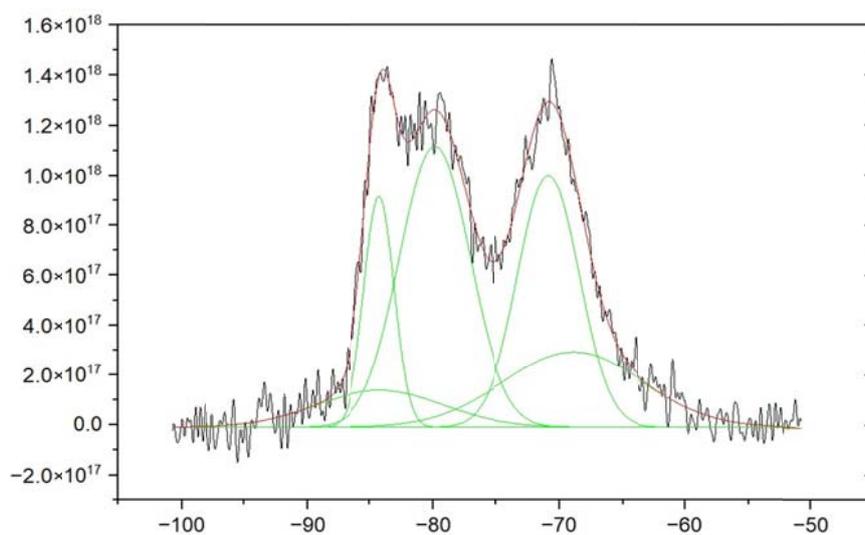


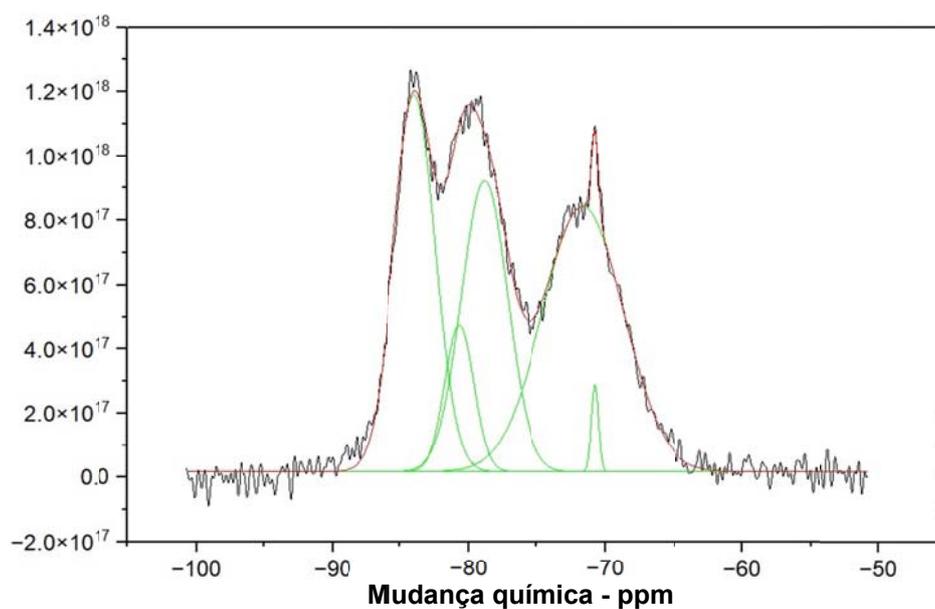
Figura 8.6-Curva de perda de massa e primeira derivada da pasta de cimento classe G com adição de 10%Z 14D. Fonte: Autor.

9. ANEXO II – DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA



Mudança química - ppm

Figura 9.1 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 5Z10CV 14D. Fonte: Autor.



Mudança química - ppm

Figura 9.2 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10Z5CV 14D. Fonte: Autor.

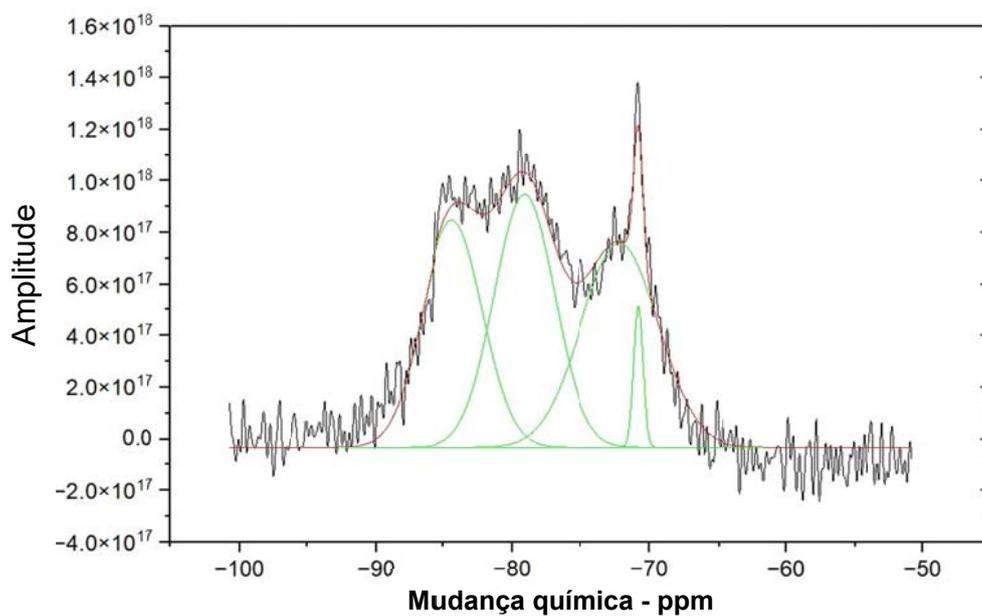


Figura 9.3 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10CV 14D. Fonte: Autor.

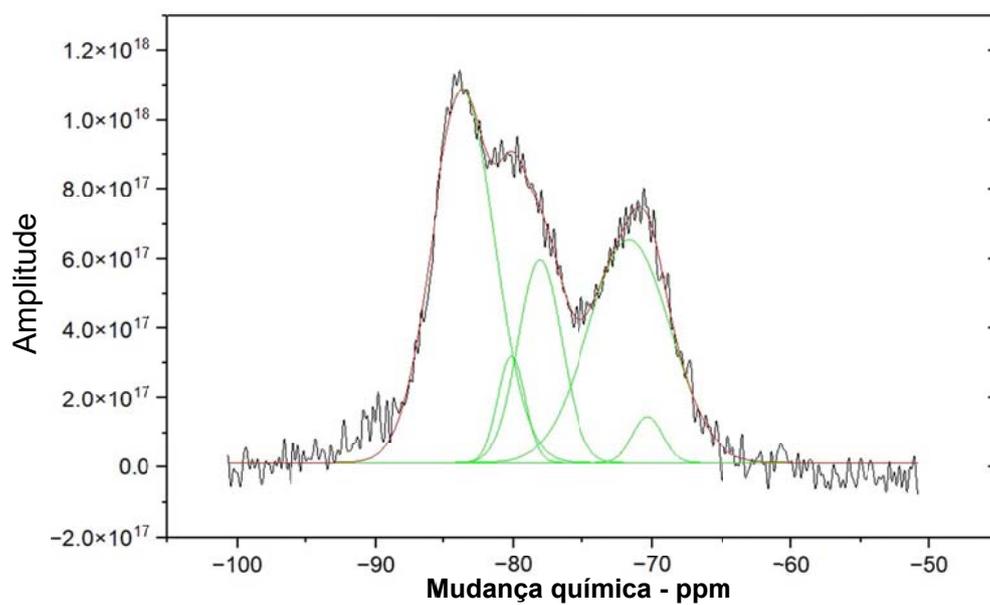


Figura 9.4 - Deconvolução da pasta de cimento classe G com adição de 10Z 14D. Fonte: Autor.

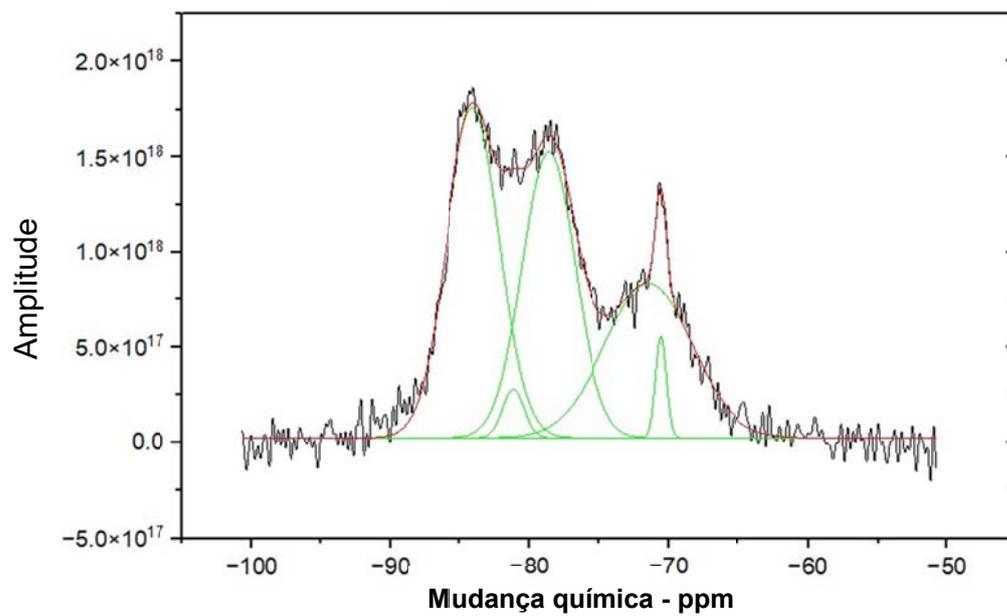


Figura 9.5 - Deconvolução da pasta de cimento classe G Referência. Fonte: Autor.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALI, M. et al. Recent advances in carbon dioxide geological storage, experimental procedures, influencing parameters, and future outlook. **Earth-Science Reviews**, Volume 225, 103895, 2022.

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

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

AMPOMAH, R. et al. Performance assessment of CO₂-enhanced oil recovery and storage in the Morrow reservoir. Performance assessment of CO₂-enhanced oil recovery and storage in the Morrow reservoir, **Geomech. Geophys. Geo-energ. Geo-resour.** 3 (2017) p. 245–263.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022. **Produção de petróleo e gás natural no Brasil**. Rio de Janeiro: ANP. 2022.

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

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

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

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

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

ASTM C618 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete**. West Conshohocken, 2005.

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

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

AZMI, N. et al. Molecular dynamics simulation on CO₂ foam system with addition of SiO₂ nanoparticles at various sodium dodecyl sulfate (SDS) concentrations and elevated temperatures for enhanced oil recovery (EOR) application. **Computational Materials Science**. V. 184, November, 2020, 109937.

BACHU, S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. **Environmental Geology**, v. 44, p. 277–289, 2003.

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, 9, p. 953-970, 2000.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

BAIG, M. **Evaluation of Nano Zeolites as an additive for oil-well cementing**. King Fahd University of Petroleum e Minerals. Dhahran, Saudi Arabia, 2017.

BALDINO, N. et al. Rheological behaviour of fresh cement pastes: Influence of synthetic zeolites, limestone and silica fume. **Cement and Concrete Research**. V. 63, September. p. 38-45, 2014.

BARRÍA, J. C. et al. Poromechanical analysis of oil well cements in CO₂-rich environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 119, September, 2022.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change**: 2006, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; RIMMELÉ, G.; GOFFÉ, B.; PORCHERIE, O. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, 3, p. 325-334, 2007.

BATISTA, G. dos S., TAKIMI, A.S., COSTA, E.M. da, Hardened oil well cement paste modified with TiO₂@SiO₂ nanoparticles: physical and chemical properties. **Construct Building Materials**, 367, 130282, 2023.

BOSQUE, I.F.S. **Modificaciones Nanoestructurales em Pastas de Cimento**. Tese de Doutorado. Instituto d Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC). Universidad Autónoma de Madrid. 2012.

BRONI-BEDIAKO, E. et al. Experimental Evaluation of the Performance of Fresh Nano Zeolite as an Oil Well Cement Additive. **Petroleum Science and Engineering**. V. 5, No. 1, 2021, pp. 1-12.

BJØRGE, R. et al. Carbonation of silica cement at high-temperature well conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 82 (2019) 261–268.

BURRIS, L. JUENGER, M. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**. V. 79, January 2016, P. 185-193.

CAILLY, B.; LE THIEZ, P.; EGERMANN, P.; AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. 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.

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

CEZAR, D. S. **Características de Durabilidade de Concretos com Cinzas Volantes e Cinza de Casca de Arroz com e sem Beneficiamento**. 2011. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Centro de Tecnologia. Santa Maria. 2011.

COLLINS, F., LAMBERT, J., DUAN, W.H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**. 34, 201–207, 2012.

CONNELL, L.; DOWN, D.; LU, M.; HAY, D.; HERYANTOA, D. An investigation into the integrity of wellbore cement in CO₂ storage wells: Core flooding experiments and simulations. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 420-440, 2015.

COSTA, B. L. S. et al. Analysis of different oil well cement slurry formulations exposed to a CO₂-rich environment. **Journal of CO₂ Utilization**. 51. 2021.

COP27. The Lancet Planetary health. Disponível em: <www.thelancet.com/planetary-health> Acesso em 12/04/23 v. 7, 2023.

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

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

DALLA VECCHIA, Felipe. **Avaliação da Degradação por CO₂ Supercrítico da Pasta de Cimento Empregada em Poços de Petróleo**. Porto Alegre. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

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

DANESHVAR, M.R., EBRAHIM, M., SADEGHI, A., MAHMOUDZADEH, A. Climate effects on the COVID-19 outbreak: a comparative analysis. **Modeling Earth Systems and Environment**, 8, P. 469–482, 2022.

DELANOE, P.; TCHUENTE, D.; COLIN, G. Method and evaluations of the effective gain of artificial intelligence models for reducing CO₂ emissions. **Journal of Environmental Management**. V. 331, 1 Abril, 2023.

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

DUGUID, A.; RADONJIC, M.; BRUANT, R.; MANDECKI, T.; SCHERER, G.; CELIA, M. The effect of CO₂ sequestration on oil well cements. In: **Vancouver GHGT-7**, 4p, 2004.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, (EPE) 2023. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/clima-e-energia>>, acesso em 12 de abril de 2023).

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

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

GAN, F.; WANG, B.; et al. From typical silicon-rich biomass to porous carbon-zeolite composite: A sustainable approach for efficient adsorption of CO₂. **Science of the Total Environment**, STOTEN 144529. 2021.

GAN, M. *et al.*, Micro-CT Characterization of Wellbore Cement Degradation in SO₄²⁻-Bearing Brine under Geological CO₂ Storage Environment. **Hindawi Geofluids**. 2019.

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

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

GIELEN, D. The Future Role of CO₂ Capture and Storage Results of the IEA-ETP Model. **IEA/EET Working Paper**, November, 2003.

GOZALPOUR, F., REN, S.R., TOHIDI. CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, Vol. 60, No. 3, pp. 537-546, 2005.

HAZEM, M.M. *et al.* Mechanical and microstructure characteristics development of hardened oil well cement pastes incorporating fly ash and silica fume at elevated temperatures. **Journal of Taibah University for Science**, 14 (1), P.155-167, 2020.

HANGX, S. J. T. CATO. CO₂ capture, transport and storage. CATO Workpackage WP 4.1. Behaviour of the CO₂-H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments. **HPT Laboratory, Department of Earth Sciences Utrecht University**. 2005.

HAMMERSCHMITT, Marta Eliza. **Escalonamento da síntese de Zeólitas a partir de Resíduos de Carvão e da Produção de Alumínio**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

HUI, K. S.; Chao, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials**. B.137, p. 401-409, 2006.

IBERDROLA, 2023. Disponível em: <https://www.iberdrola.com/sustentabilidade/acidificacao-oceanos> Acesso em 19 de abril de 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), CO₂ Emissions in 2022. **IEA Statistics**, 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), The Other CO₂ Problem - **IAEA Highlights Ocean Acidification at Climate Change Conference**, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), **World Energy Outlook**, 2022.

IPCC. Carbon Dioxide Capture and Storage. **Cambridge University Press**, UK. pp 431. 2005.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Disponível em < https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php> Acesso em 10/10/23.

JAYASEKARA, D. W. et al. Understanding the chemico-mineralogical changes of caprock sealing in deep saline CO₂ sequestration environments: A review study. **The Journal of Supercritical Fluids**. V.161, 1 July 2020, 104819.

JANI, P.; IMQAM, A. Class C fly ash-based alkali activated cement as a potential alternative cement for CO₂ storage applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. n. 201, 2021.

JI, X., ZHU, C. CO₂ storage in deep saline aquifers. In: Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology. **Elsevier**, pp. 299–332, 2015.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P. Class H cement hydration at 180°C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**, In Press, Corrected Proof, 2008.

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

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂. In: SANQUETA, C.R.; ZILLOTTO, M.A.; CORTE, A.P.D. (Eds). **Carbono: desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global**. Curitiba: UFPR, 2006, p.280-293.

KRAVANJA, G. et al. Carbonization of Class G well cement containing metakaolin under supercritical and saturated environments. **Construction and Building Materials**. 376. 2023.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. A.; THAULOW, N. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 41, p. 4787- 4792, 2007.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; HUERTA, N; LOWRY, G; DZOMBAK, D; THAULOW, N. CO₂ Reaction with Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions: Effects of Flyash Admixtures. **Environ. Sci. Technol.**, 43 (10), p. 3947–3952, 2009.

KOCAK, Y. TASCI, E. KAYA, U. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**. V. 47, October. P. 720-727, 2013.

KOYTSOUMPA, E. et al. The CO₂ economy: review of CO₂ capture and reuse technologies, **The Journal of Supercritical Fluids**. V. 132, February 2018, P. 3-16.

LAUDET, J.B., GARNIERA A.; NEUVILLEB N.; GUENB Y L.; FOURMAINTRAUXC, RAFAIC D. N.; BURLIONE N.; SHAOE J. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO₂ Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy Procedia**, 4, p. 5251- 5258, 2011.

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

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

LI, D. e DUAN, Z. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl, *Chem Geol.* 244 730–751, 2007.

LUO, W. et al. In-situ release and sequestration of CO₂ in cement composites using LTA zeolites. **Science of the Total Environment**. 872. 2023

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

LUNKES, M. K. **O carvão das camadas superiores e inferiores da jazida de candiota – RS: uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica.** Porto Alegre. 2010. 81p. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso – Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

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

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

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

MARSHDI, R. Benefits of using mineral additives, as components of the modern oil-well cement. **Case Studies in Construction Materials**. 8. p. 455-458. 2018.

MAUL, A., Fluídos Supercríticos. Situação atual e Futuro da Extração Supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Ano II, N^o. 11, p.42-46, 2000.

MIAO, L. et al. Estimating the CO₂ emissions of Chinese cities from 2011 to 2020 based on SPNN-GNNWR. **Environmental Research**, v.218, 1 February 2023.

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

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

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Anuário de Resíduos Sólidos**. 2021

MORAES, M. K. **Efeito da adição de nanopartículas pozolânicas nas propriedades**

e estrutura da pasta de cimento classe G em meios ricos em CO₂. Tese de doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

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

MUNDRA, H. et al. Rheological properties of Class F fly-ash based alkali-activated materials (AAMs) for oil and gas well cementing applications. **Cement**. V. 12. 2023.

NGUYEN, V. et al. Well Cement Degradation and Wellbore Integrity in Geological CO₂ Storages: A Literature Review. **Petroleum & Petrochemical Engineering Journal**. V. 5. 2021.

OKAZAKI, J.; HASEGAWA, H. DDR-type zeolite membrane: A novel CO₂ separation technology for enhanced oil recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 218, (2019) P. 200–205.

PACHAUR, M. et al. Climate change 2014: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, **IPCC**, 2014.

PALILU, J. M. et al. CO₂ attack on API Class-G cement and the role of CaO swelling cements admixtures. **Journal of Physics: Conference Series**. Series 1191, 2019. doi:10.1088/1742-6596/1191/1/012045

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina.** 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil. Porto Alegre. 2009.

PANG, X. et al., Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement. **Cement and Concrete Research**. p. 69-76, v. 54, 2013.

PERNITES, B. SANTRA, A. Portland cement solutions for ultra-high temperature wellbore applications. **Cement and Concrete Composites**. V. 72, 2016, p.89-103.

PETKOWICZ D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes de Si e Al. Aplicação em fotocatalise**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2009.

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

PRATS, M. Thermal Recovery, vol.7, **Monograph Series, Society of Petroleum Engineers of AIME**, New York,1982, pp.193 e 197.

ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. The impact of chemical reactions on CO₂ storage in geological formations: a brief review. In: **BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. Geological Storage of Carbon Dioxide**. Geological Society, London, Special Publications, v. 233, p. 87-106, 2004.

SAMARAKOON, M. H. et al. Carbonation-induced properties of alkali-activated cement exposed to saturated and supercritical CO₂. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v, 110, September 2021.

SAMARA, H. et al. Unconventional oil recovery from Al Sultani tight rock formations using supercritical CO₂, **J. Supercrit. Fluids**. 152 (2019), 104562.

SAMPATH, K.H.S.M., RANJITH, P.G., PERERA, M.S.A., A Comprehensive Review of Structural Alterations in CO₂-Interacted Coal: Insights into CO₂ Sequestration in Coal. **Energy Fuel**. 34 (11), 13369–13383, 2020.

SANTOS, D.O. **Durabilidade de pastas de cimento contendo a rede polimérica Epoxy-Etilenodiamina em ambientes aquosos quimicamente agressivos.** Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. 210p, 2017.

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

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

SATHSARANI, H. B. S; SAMPATH, K. H. S. M. RANATHUNGA, A. S. Utilization of fly ash-based geopolymer for well cement during CO₂ sequestration: A comprehensive review and a meta-analysis. **Gas Science and Engineering**. n. 113. 2023.

SHARMA, et al. Microstructural characteristics and CO₂ uptake of calcium sulfoaluminate cement by carbonation curing at different water-to-cement ratios. **Cement and Concrete Research**. V. 163, 2023, 107012.

SHAMSIJAZEYI, H. et al. Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part I. Competitive adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V.453, 5 July, 2014, P. 162-167

SEDIC, K.; UKRAINCZYK, N. Carbonation of Portland-Zeolite and geopolymer well-cement composites under geologic CO₂ sequestration conditions. **Cement and Concrete Composites**, V, 111, August, 2020.

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

SCHEMMER, L., et al. Testing the behavior of nanoalumina as a supplementary material to oil well cement pastes by different dispersive methods under CCS conditions. **Geoenergy Science and Engineering**, 224, 211602. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211602>.

SHARMA, R.; KIM, H.; LEE, N. K.; PARK, J. J.; JANG, J. G. Microstructural characteristics and CO₂ uptake of calcium sulfoaluminate cement by carbonation curing at different water-to-cement ratios. **Cement and Concrete Research**. V. 163, Janeiro, 2023.

SILVA, da A. C. O., et al. Degradation of oil well cement with sodium chloride content exposed to supercritical carbon dioxide conditions: Temperature and pressure effects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 220. 2023.

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

SIBILIA, J.P. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. Segunda edição, VCH, 1996.

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

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

TEODORIU, C. et al. A review of cement testing apparatus and methods under CO₂ environment and their impact on well integrity prediction – Where do we stand? **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 187. 2020.

TIONG, M. et al. Nanomodification: An efficient method to improve cement integrity in CO₂ storage sites. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. V. 84. 2020.

TRABITS, G. et al., Development of an Improved Cement for Geothermal Wells. **GRC Transactions**, Vol. 43, 2019.

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

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

VISSA, S.V.K., et al. Zeolite-Enhanced Portland Cement: Solution for Durable Wellbore-Sealing Materials. **Materials**, 16 (30), 2023.

WIGAND, M.; KASZUBA, J.P.; CAREY, J.W.; W.; HOLLIS, K. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. **Chemical Geology**, 265, p.122-133, 2009.

WU, Z. et al. Effect of weighting materials on carbonation of oil well cement-based composites under high temperature and CO₂-rich environment. **Arabian Journal of Chemistry**. V. 16. 2023.

YAN, W. et al. Degradation of chemical and mechanical properties of cements with different formulations in CO₂-containing HTHP downhole environment. **Petroleum Science**. V. 20. 2023.

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

ZHANG, L. et al. Rate of H₂S and CO₂ attack on pozzolan-amended Class H well cement under geologic sequestration conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. V. 27. p. 299-308. 2014.

ZHANG, K. et al. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for CO₂ enhanced shale gas recovery and CO₂ sequestration: A molecular simulation study on the competitive adsorption of CH₄ and CO₂ in zeolite and organic matter. **Fuel**, v. 249, 1, p.119-129. 2021.

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

ZHOU, N. A.; PRICE L. A.; YANDE D. C.; CREYTS J. D.; KHANNA, N. A.; FRIDLEY, D. A.; LU, H. A.; FENG F. A.; LIU, X. A.; HASANBEIGI, A. B.; TIAN, Z. C.; YANG H. C.; BAI, Q. C.; ZHU, Y. C.; XIONG H. C.; ZHANG, J. C.; CHRISMAN, K. D.; AGENBROAD, J. D.; KE, Y. D.; MCINTOSH, R. D.; MULLANEY, D. D.; STRANGER, C. D.; WANLESS, E. D.; WETZEL, D. D.; YEE, C. D.; FRANCONI, E. A roadmap for China to peak carbon dioxide emissions and achieve a 20% share of non-fossil fuels in primary energy by 2030. **Applied Energy**. V. 239, P. 793-8191. 2019.

ZUO, M. et al. Effects of CO₂ injection volume and formation of in-situ new phase on oil phase behavior during CO₂ injection for enhanced oil recovery (EOR) in tight oil reservoirs. **Chemical Engineering Journal**. V. 452, Part 4, 15 January 2023, 139454.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br