

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

CAROLINE BRUNE

**COMPORTAMENTO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM ADIÇÃO DE
NANOALUMINA PARA APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

Porto Alegre

2025

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**COMPORTAMENTO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM
ADIÇÃO DE NANOALUMINA PARA APLICAÇÃO EM
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

CAROLINE BRUNE
ENGENHEIRA CIVIL

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

Porto Alegre
Março, 2025



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

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

**COMPORTAMENTO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM
ADIÇÃO DE NANOALUMINA PARA APLICAÇÃO EM
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO**

CAROLINE BRUNE
ENGENHEIRA CIVIL

ORIENTADOR: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa
COORIENTADOR: Dr. Giovanni dos Santos Batista

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

Porto Alegre
Março, 2025

Ficha Catalográfica

B894c Brune, Caroline

Comportamento da pasta de cimento classe G com adição de nanoalumina para aplicação em armazenamento geológico de carbono / Caroline Brune. – 2025.

138 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa.

Coorientador: Prof. Dr. Giovanni dos Santos Batista.

1. Pasta de cimento classe G. 2. Degradação por CO₂. 3. Nanoalumina. 4. CCS.
I. Costa, Eleani Maria da. II. Batista, Giovanni dos Santos. III. , . IV.
Título.



COMPORTAMENTO DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G COM ADIÇÃO DE NANOALUMINA PARA APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO

CANDIDATA: CAROLINE BRUNE

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

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADO



Documento assinado digitalmente

ELEANI MARIA DA COSTA
Data: 01/04/2025 15:27:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DR. GIOVANNI DOS SANTOS BATISTA - COORIENTADOR



Documento assinado digitalmente

GIOVANNI DOS SANTOS BATISTA
Data: 31/03/2025 09:43:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

DANIEL HASTENPFLUG
Data: 29/03/2025 23:04:07-0300
CPF: ***.936.200-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

DR. DANIEL HASTENPFLUG - UFSC



Documento assinado digitalmente

CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS
Data: 31/03/2025 10:42:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - PGETEMA - PUCRS

*“É justo que muito custe o que
muito vale.”*

(Santa Teresa D’Ávila)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas fundamentais em minha vida, meus pais Ademir e Louvane, por me fornecerem todo o apoio necessário e que possibilitaram que isso fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ademir e Louvane, e às minhas irmãs, Daniele e Jaqueline, pelo apoio e por sempre acreditarem em mim. Sou imensamente grata por cada incentivo e por estarem ao meu lado em cada conquista. Amo vocês!

Ao meu namorado, Lucas, sou imensamente grata pela paciência, por sempre acreditar na minha capacidade e, acima de tudo, pelo apoio e compreensão. Obrigada, mil vezes, por me incentivar e insistir para que eu me inscrevesse no mestrado.

A minha querida orientadora, professora Eleani, que sem me conhecer acreditou no meu potencial e aceitou este desafio, saiba que é uma honra a ter conhecido, pois acima de uma excelente profissional és uma pessoa admirável. Agradeço de coração por todo o apoio, atenção e pelas valiosas contribuições para o andamento e sucesso desta pesquisa.

Ao meu querido coorientador, Giovanni, por aceitar este desafio, você foi essencial para o êxito da conclusão deste trabalho. Agradeço de coração por compartilhar todo o seu conhecimento, por todo o auxílio na realização dos ensaios laboratoriais, pelas valiosas contribuições, explicações (e foram muitas), e por estar sempre disposto a dedicar tantas horas de seu tempo para me ajudar.

Ao professor Carlos Alexandre, pelo apoio necessário para a realização do mestrado.

Ao Simioni, por ter insistido para que eu me inscrevesse no mestrado e pelos mates compartilhados no LASFT.

A Juliana e ao Gustavo, técnicos do LAMAT, por sempre estarem dispostos a ajudar com o que fosse necessário.

A CSN Cimentos Brasil S.A., pelo fornecimento do cimento utilizado na realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), agradeço a concessão da bolsa de estudos que permitiu a realização deste curso.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| DEDICATÓRIA | 7 |
| AGRADECIMENTOS..... | 8 |
| SUMÁRIO | 9 |
| LISTA DE FIGURAS | 11 |
| LISTA DE TABELAS..... | 15 |
| LISTA DE QUADROS | 16 |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | 17 |
| RESUMO..... | 18 |
| ABSTRACT..... | 19 |
| 1. INTRODUÇÃO | 20 |
| 2. OBJETIVOS | 24 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 24 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 25 |
| 3.1. Cimento Portland para poços de petróleo | 25 |
| 3.1.1. Hidratação do cimento | 27 |
| 3.1.1.1. Produtos da hidratação do cimento | 34 |
| 3.2. Emprego de nanopartículas em cimentos para poços | 39 |
| 3.2.1. Nanopartículas pozolânicas | 44 |
| 3.3. Poços para injeção de CO₂..... | 51 |
| 3.4. Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) | 53 |
| 3.5. Degradação da pasta de cimento para poços de petróleo com a presença de CO₂ | 58 |
| 3.5.1. Degradação de pastas de cimento com adição de nanopartículas | 65 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 71 |
| 4.1. Materiais..... | 71 |
| 4.1.1. Cimento classe G..... | 71 |
| 4.1.2. Nanoalumina (n-Al ₂ O ₃)..... | 71 |
| 4.2. Métodos para a preparação dos corpos de prova..... | 72 |
| 4.2.1. Dispersão das nanopartículas de alumina | 72 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.2. Preparação das pastas de cimento..... | 72 |
| 4.2.3. Moldagem e cura das pastas de cimento..... | 74 |
| 4.3. Testes de degradação em presença de CO₂..... | 76 |
| 4.4. Técnicas para a caracterização das pastas de cimento | 77 |
| 4.4.1. Consistência das pastas de cimento com o Cone de Kantro | 77 |
| 4.4.2. Volume de poros pelo método de Brunauer Emmett-Teller (BET) | 78 |
| 4.4.3. Microtomografia de Raios X e Porosidade..... | 78 |
| 4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .. | 79 |
| 4.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 79 |
| 4.4.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – ²⁹ Si e ²⁷ Al de Estado Sólido ... | 80 |
| 4.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG/MEV) | 82 |
| 4.4.8. Difração de Raios X (DRX) | 82 |
| 4.4.9. Resistência à compressão | 83 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 84 |
| 5.1. Consistência das pastas de cimento com o Cone de Kantro..... | 84 |
| 5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 86 |
| 5.3. Microtomografia de Raios X..... | 89 |
| 5.4. Volume total de vazios e volume de poros | 94 |
| 5.5. Microestrutura | 97 |
| 5.6. Análise Termogravimétrica (TGA) | 102 |
| 5.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 105 |
| 5.8. Difração de Raios X (DRX)..... | 112 |
| 5.9. Resistência à Compressão..... | 114 |
| 6. CONCLUSÕES | 119 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 121 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 122 |
| ANEXO – 1 | 137 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Velocidade de evolução do calor durante a hidratação do cimento Portland. | 32 |
| Figura 3.2. Efeito da pressão na hidratação do cimento (1) classe H e (2) classe G.. | 33 |
| Figura 3.3. Estrutura do gel C-S-H de acordo com os modelos propostos (a) Powers e Brownyard, (b) Feldman e Sereda e (c) Jennings..... | 35 |
| Figura 3.4. Diagrama esquemático mostrando cadeias “Dreierkette” presentes na tobermorita..... | 37 |
| Figura 3.5. Morfologia do CH..... | 37 |
| Figura 3.6. Cristais hexagonais típicos do monossulfato e cristais de etringita..... | 38 |
| Figura 3.7. Resistência à compressão das pastas de cimento..... | 40 |
| Figura 3.8. Imagens de FE-SEM da microestrutura da pasta de cimento endurecida (a)REF, (b)0,5nTS, (c)1nTS, (d)REF-PC, (e)0,5nTS-PC e (f)1nTS-PC.. | 41 |
| Figura 3.9. Espectros de DRX das amostras..... | 42 |
| Figura 3.10. Espectros FTIR das amostras de pasta de cimento..... | 43 |
| Figura 3.11. Espectros de RMN de ²⁹ Si das pastas de cimento..... | 44 |
| Figura 3.12. Análise de DRX da pasta de cimento substituído por 0%, 2% e 4% de nanoalumina (a) 1 dia, (b) 3 dias e (c) 7 dias..... | 46 |
| Figura 3.13. Microscopia Eletrônica de Varredura das pastas de cimento substituídas referência e com a adição nano-Al ₂ O ₃ | 47 |
| Figura 3.14. Resistência a compressão das pastas de cimento com substituição por nanosílica..... | 48 |
| Figura 3.15. DRX das pastas REF e pasta com substituição de 6% de nanosílica. (a) 1 dia de cura; (b) 3 dias de cura; (c) 7 dias de cura..... | 49 |
| Figura 3.16. Imagens MEV das pastas de cimento. (a) REF por 1 dia; (b) 6% de nanosílica por 1 dia; (c) REF por 3 dias; (d) 6% de nanosílica por 3 dias; (e) REF por 7 dias; (f) 6% de nanosílica por 7 dias..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.17. Representação de possíveis vias de vazamentos em um poço. | 52 |
| Figura 3.18. Etapas do processo de captura e armazenamento de carbono.. | 54 |
| Figura 3.19. Diagrama de fases do CO ₂ | 55 |
| Figura 3.20. Solubilidade do CO ₂ em solução salina.. | 57 |
| Figura 3.21. Degradação da pasta de cimento quando expostas a meios ricos CO ₂ supercrítico por 56 dias.. | 59 |
| Figura 3.22. Degradação da Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA..... | 61 |
| Figura 3.23. Testemunhos retirados do campo de Cranfield (EUA) (a), (b) e (f) núcleo totalmente carbonatado (macio); (g) núcleo carbonatado parcialmente (entre macio e rígido); (c), (d) e (e) núcleo totalmente carbonatado (duro). | 62 |
| Figura 3.24. Corte transversal de amostras de cimento degradadas por CO ₂ supercrítico..... | 64 |
| Figura 3.25. Corte transversal de amostras de cimento classe G para duas exposições distintas realizadas durante 2 dias a 90 °C e 28 MPa..... | 65 |
| Figura 3.26. Resistência à compressão das pastas de cimento com adição de n-SiO ₂ onde S é a cura atmosférica e H é a cura em autoclave..... | 66 |
| Figura 3.27. Microtomografia de pastas de cimento com n-SiO ₂ após exposição à degradação por CO ₂ | 67 |
| Figura 3.28. Resistência à compressão da pasta de cimento classe G com nanoargila. | 68 |
| Figura 3.29. Micrografia ótica demonstrando a degradação da pasta de cimento classe G, (a) pasta padrão e (b) com nanoargila.. | 68 |
| Figura 4.1. Mixer utilizado para a preparação da pasta de cimento..... | 72 |
| Figura 4.2. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados na preparação das pastas de cimento com e sem adição de n-Al ₂ O ₃ | 73 |
| Figura 4.3. (a) Modelo e dimensões do molde utilizado para a confecção dos corpos de prova, (b) corpo de prova desmoldado, (c) corpo de prova com as dimensões finais..... | 75 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.1. Diâmetro de espalhamento das pastas de cimento obtidas por teste de espalhamento por cone de Kantro. | 84 |
| Figura 5.2. FTIR das amostras não reagidas no tempo de 21 dias. | 87 |
| Figura 5.3. FTIR das amostras não reagidas no tempo de 90 dias. | 88 |
| Figura 5.4. Microtomografia de Raios X das pastas de cimento reagidos após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 21 dias. | 89 |
| Figura 5.5. Microtomografia de Raios X das pastas de cimento reagidos após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 90 dias. | 90 |
| Figura 5.6. Profundidade da camada carbonatada das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 21 dias. | 91 |
| Figura 5.7. Área da zona depletada de Portlandita das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO ₂ | 93 |
| Figura 5.8. Volume total de vazios determinado por MCT das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 21 dias. | 95 |
| Figura 5.9. Volume de poros determinado por BET das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO ₂ | 96 |
| Figura 5.10. Imagens de MEV (elétrons secundários – SE) da zona carbonatada das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al ₂ O ₃ , (c) 1,0% n-Al ₂ O ₃ , (d) 1,5% n-Al ₂ O ₃ e (e) 2,0% n-Al ₂ O ₃ após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 21 dias. | 98 |
| Figura 5.11. Imagens de MEV (elétrons secundários – SE) da zona carbonatada das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al ₂ O ₃ e (c) 2,0% n-Al ₂ O ₃ após exposição à solução salina saturada com CO ₂ por 90 dias. | 99 |
| Figura 5.12. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados – BSE) do núcleo inalterado das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al ₂ O ₃ , (c) 1,0% n-Al ₂ O ₃ , (d) 1,5% n-Al ₂ O ₃ e (e) 2,0% n-Al ₂ O ₃ após 21 dias. | 100 |
| Figura 5.13. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados – BSE) do núcleo inalterado das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al ₂ O ₃ e (c) 2,0% n-Al ₂ O ₃ após 90 dias. | 101 |
| Figura 5.14. Termograma das pastas de cimento após 21 dias. | 102 |
| Figura 5.15. Termograma das pastas de cimento após 90 dias. | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.16. Espectros de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 21 dias. | 107 |
| Figura 5.17. Espectros de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 90 dias. | 109 |
| Figura 5.18. Espectros de RMN ^{27}Al das pastas de cimento após 21 dias. | 110 |
| Figura 5.19. Espectros de RMN ^{27}Al das pastas de cimento após 90 dias. | 111 |
| Figura 5.20. Espectro de DRX das pastas de cimento após 21 dias..... | 113 |
| Figura 5.21. Espectro de DRX das pastas de cimento após 90 dias..... | 114 |
| Figura 5.22. Resistência à compressão das pastas de cimento antes da exposição à solução salina saturada de CO_2 | 115 |
| Figura 5.23. Resistência à compressão das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada de CO_2 | 116 |
| Figura 5.24. Amostra de 0,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ após reação com CO_2 , destacando o mecanismo de fratura observado no ensaio de resistência à compressão. | 118 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1. Principais compostos do cimento Portland..... | 25 |
| Tabela 4.1. Composição das pastas de cimento..... | 74 |
| Tabela 4.2. Composição química da solução salina preparada com 200mL de água deionizada..... | 77 |
| Tabela 5.1. Quantidade de portlandita restante nas amostras após 21 dias..... | 103 |
| Tabela 5.2. Quantidade de portlandita restante nas amostras após 90 dias..... | 104 |
| Tabela 5.3. Deconvolução dos picos de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 21 dias. | 107 |
| Tabela 5.4. Deconvolução dos picos de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 90 dias. | 109 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 3.1. Classes dos cimentos para poços de petróleo. | 27 |
| Quadro 3.2. Produtos de hidratação do cimento Portland Comum.. | 34 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------|---|
| a/c | Água/cimento |
| Al_2O_3 | Alumina |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AFt | Etringita |
| AFm | Monossulfoaluminato de cálcio |
| API | Instituto Americano do Petróleo |
| C_2S | Silicato Dicálcico |
| C_3A | Aluminato Tricálcico |
| C_3S | Silicato Tricálcico |
| C_4AF | Ferroaluminato Tetracálcico |
| CaCO_3 | Carbonato de Cálcio |
| CCS | Captura e Armazenamento de Carbono |
| CH | Hidróxido de Cálcio |
| CO_2 | Dióxido de Carbono |
| C-S-H | Silicato de Cálcio Hidratado |
| DRX | Difração de Raios X |
| FEG/MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| IPCC | Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas |
| NBR | Norma Brasileira Regulamentadora |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| rpm | Rotações por minuto |
| TGA | Análise Termogravimétrica |

RESUMO

BRUNE, Caroline. **Comportamento da Pasta de Cimento Classe G com Adição de Nanoalumina para Aplicação em Armazenamento Geológico de Carbono**. Porto Alegre. 2025. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Com a crescente preocupação global com as emissões de gases de efeito estufa, o armazenamento geológico de carbono em poços depletados de petróleo surge como uma estratégia para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera. No entanto, a durabilidade dos materiais empregados nesses poços é um desafio devido à degradação ao longo do tempo. Neste contexto, este trabalho investiga o comportamento de pastas de cimento classe G para poços de petróleo com a adição de nanoalumina (n-Al₂O₃), em teores de 0,5; 1; 1,5 e 2% em massa, sob condições de armazenamento geológico de carbono (CCS) a 90 °C e 15 MPa nas idades de 21 dias e 90 dias. As amostras foram caracterizadas por resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microtomografia de raios X, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) em sólido de ²⁹Si e ²⁷Al. Os resultados demonstraram que a adição da nanopartícula influenciou a evolução da microestrutura e das propriedades mecânicas das pastas de cimento. A análise por MEV revelou uma microestrutura mais densa e menos porosa nas pastas com a adição da nanopartícula. A caracterização por DRX e FTIR indicou que a n-Al₂O₃ favoreceu a redução dos picos de CH e o aumento da formação do C-S-H. A resistência à compressão apresentou aumento de até 24,3% (2% de n-Al₂O₃) antes da exposição ao CO₂ e de 8,1% (0,5% de n-Al₂O₃) após exposição em relação à referência. Os resultados de RMN ²⁷Al indicaram que o alumínio é incorporado na cadeia do C-S-H. Além disso, os resultados de RMN ²⁹Si após 90 dias, indicaram maior grau de hidratação e um aumento no comprimento médio da cadeia de C-S-H. De modo geral, a n-Al₂O₃, promove melhorias nas propriedades das pastas de cimento, tornando-as adequada para o armazenamento geológico de CO₂.

Palavras-Chaves: Pasta de cimento classe G; degradação por CO₂; nanoalumina; CCS.

ABSTRACT

BRUNE, Caroline. **Behavior of Class G Cement Paste with Nanoalumina Addition for Application in Geological Carbon Storage.** Porto Alegre. 2025. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

With the growing global concern over greenhouse gas emissions, the geological storage of carbon in depleted oil wells has emerged as a strategy to reduce CO₂ emissions into the atmosphere. However, the durability of the materials used in these wells is a challenge due to degradation over time. In this context, this study investigates the behavior of Class G oil well cement pastes with the addition of nanoalumina (n-Al₂O₃), at contents of 0.5; 1; 1.5 and 2% by weight, under carbon capture and storage (CCS) conditions at 90 °C and 15 MPa, at curing ages of 21 and 90 days. The samples were characterized by compressive strength tests, scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray microtomography, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), and solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) of ²⁹Si and ²⁷Al. The results demonstrated that the addition of the nanoparticle significantly influenced the evolution of the microstructure and mechanical properties of the cement pastes. SEM analysis revealed a denser and less porous microstructure in the pastes with the nanoparticle addition. XRD and FTIR characterization indicated that n-Al₂O₃ favored the reduction of CH peaks and the increase in C-S-H formation. Compressive strength increased by up to 24.3% (2% Al₂O₃) before CO₂ exposure and by 8.1% (0.5% Al₂O₃) after exposure, compared to the reference sample. The ²⁷Al NMR results indicated that aluminum is incorporated into the C-S-H chain. Additionally, the ²⁹Si NMR results after 90 days showed a higher degree of hydration and an increase in the average C-S-H chain length. Overall, n-Al₂O₃ improves the properties of cement pastes, making them suitable for geological CO₂ storage.

Key-words: Class G cement paste; CO₂ degradation; nanoalumina; CCS.

1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas provocadas pelo ser humano têm influenciado a frequência e a intensidade de eventos climáticos extremos em todas as regiões do planeta, como chuvas intensas, secas, ondas de calor e ciclones tropicais. De forma geral, aqueles que menos contribuem para a mudança do clima são os mais vulneráveis aos seus efeitos (IPCC, 2023).

As atividades humanas são identificadas como a principal causa do aquecimento global, principalmente devido à emissão de gases de efeito estufa. Durante o período de 2011-2020, a temperatura média da superfície global aumentou em 1,1°C em relação aos níveis pré-industriais (1850-1900). Além disso, as emissões desses gases continuaram a crescer, sendo isso atribuído a uma série de fatores, incluindo o uso insustentável de energia, alterações no uso da terra, padrões de consumo e produção (IPCC, 2023).

O armazenamento geológico de dióxido de carbono (CO₂) é uma das principais tecnologias associadas à captura e armazenamento de carbono (CCS). Esse processo envolve a injeção do CO₂ capturado em formações geológicas profundas e adequadas, onde o gás deve ficar armazenado de maneira segura e permanente. O CO₂ injetado fica retido nos poros das rochas ou em fraturas. A alta pressão nessas formações contribui para manter o CO₂ em estado supercrítico, o que é mais eficiente em termos de armazenamento. A interação do CO₂ com fluidos e minerais nas formações geológicas pode levar a processos químicos e físicos que melhoram a estabilidade do armazenamento e, potencialmente, aumentam a capacidade de retenção ao longo do tempo (CCS BRASIL, 2023).

Na implementação do armazenamento geológico de carbono, é necessário fazer o uso de um poço, para fornecer canais de fluxo entre a superfície e a formação

geológica onde vai ocorrer o armazenamento do CO₂ (Kutchko et al., 2007). Os poços de injeção podem ser preexistentes, ou seja, já existentes em locais onde anteriormente foram realizadas atividades de exploração de petróleo ou gás, por exemplo, ou então pode ser necessário perfurar novos poços especificamente para o armazenamento geológico de carbono.

A cimentação é a chave para a exploração tanto de petróleo como de gás. Esse processo tem como principal objetivo isolar o espaço entre a formação rochosa e a coluna de revestimento em aço que é adicionada no poço perfurado. A operação de construção de poço é um processo crucial que depende do sucesso do trabalho de cimentação. A falha na cimentação pode levar a consequências catastróficas, principalmente ambientais (Agbasimalo e Radonjic, 2014). A operação de cimentação deve ser realizada para garantir o isolamento zonal e fornecer estabilidade, sendo que a pasta de cimento deve proteger qualquer circulação de fluidos (gás, óleo, água e CO₂). A pasta de cimento é bombeada entre o revestimento e a formação rochosa para evitar a migração de fluidos e fornecer a estabilidade do revestimento metálico (Bu et al., 2016; Zhang et al., 2017; Zhang et al., 2018). Portanto, deve ser capaz de suportar as mais altas pressões e resistir a ataques de fluidos corrosivos encontrados nestes espaços (Li et al., 2017; Liu et al., 2019). Uma forte estabilidade entre o revestimento e a formação é a garantia de que a cimentação foi bem-sucedida. Fluidos corrosivos podem migrar por meio dos poros e fissuras da bainha de cimento, o que leva ao aumento da permeabilidade e porosidade da pasta. Como resultado, há um aumento da área e o tempo de contato entre a pasta cimento e estes fluidos, acelerando o processo de carbonatação que envolve o consumo dos principais produtos hidratados levando à perda de propriedades da pasta com o tempo (Brandl et al., 2011).

A estrutura do material hidratado depende de muitos fatores, como a relação água/cimento, a temperatura e o tempo da hidratação e, principalmente, da composição do cimento. A hidratação do cimento Portland é um processo multicomponente, envolvendo várias reações químicas complexas. Para isso é importante primeiramente entender o processo de hidratação, e assim, garantir que as reações ocorram de maneira eficaz e que as propriedades desejadas sejam alcançadas (Odler, 1998).

A hidratação do cimento é um fenômeno fundamental na engenharia de materiais. Quando o cimento entra em contato com a água, as fases constituintes do clínquer iniciam o processo de dissolução, liberando íons na solução. E então, ocorre a nucleação, geralmente na superfície das partículas. Esse é o ponto de partida para o desenvolvimento da estrutura da pasta de cimento (Odler, 1998; Mehta e Monteiro, 2006; John e Lothenbach, 2023). Ao longo do tempo, os produtos de hidratação continuam a evoluir e auxiliam para a melhoria contínua da microestrutura. A hidratação é fundamental para as propriedades dos compósitos cimentícios e influencia diretamente propriedades como resistência mecânica, durabilidade, entre outras (Odler, 1998; Mehta e Monteiro, 2006).

No entanto, as diferentes fases constituintes do clínquer, os efeitos da nucleação, a natureza complexa do principal produto de hidratação (silicato de cálcio hidratado – C-S-H) e outras dependências é que fazem esse mecanismo tornar-se complexo (John e Lothenbach, 2023). Assim, uma melhor compreensão do processo de hidratação pode contribuir para a seleção apropriada de materiais cimentícios suplementares, tanto em escala micro quanto em nanométrica, a fim de melhorar a retenção, estabilidade e integridade dos poços para o armazenamento do CO₂.

Com base neste cenário, diversas investigações têm sido realizadas na busca de soluções para corrigir falhas e prevenir ou diminuir a degradação da pasta de cimento utilizada para a cimentação de poços quando submetida às condições de armazenamento geológico de carbono (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008; Hastenpflug, 2012; Santra e Sweatman, 2011; Lesti *et al.* 2013; Bai *et al.*, 2015; Dalla Vecchia *et al.*, 2020). Dentre as alternativas, a inclusão de nanomateriais tem sido apontada como uma solução. Sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), carbonato de cálcio (CaCO₃), dióxido de zinco (ZnO₂) e nanoargilas são alguns exemplos de nanopartículas que têm sido adicionadas, uma vez que podem diminuir a permeabilidade e a quantidade da portlandita para formar uma cadeia de C-S-H mais longa, o que aumenta a resistência mecânica da pasta endurecida e melhora seu desempenho contra o ataque químico do CO₂ (Vipulanandan e Mohammed, 2019; Mehairi e Husein, 2020; Batista *et al.*, 2021; Moraes e Costa, 2022, Schemmer *et al.*, 2023; Baragwiha *et al.*, 2023; Dai *et al.*, 2023).

Partículas de nanoalumina atuam como fíler de tamanho nanométrico e possuem atividade pozolânica (Heikal *et al.*, 2015). A incorporação de nanoalumina em pastas de cimento não só promove a hidratação do cimento, mas também aumenta sua compactação, preenchendo os poros da matriz de cimento e aprimorando a polimerização do C–S–H, resultando assim em uma melhora das propriedades mecânicas da pasta de cimento (Santra, Boul e Pang, 2012; Schemmer *et al.*, 2023). Contudo, são escassos na literatura os estudos sobre pastas de cimento para poços de petróleo que investigam as alterações químicas, variações na microestrutura e modificações nas propriedades mecânicas decorrentes da adição de nanopartículas, bem como a análise desses efeitos em ambientes ricos em CO₂ em condições de alta pressão e alta temperatura como é o caso do CCS.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a analisar os produtos da hidratação da pasta de cimento classe G com a adição de nanoalumina, utilizando técnicas de caracterização direcionadas para a alteração do C-S-H e do hidróxido de cálcio. Além disso, realizar a análise da extensão da alteração química do cimento pela exposição ao CO₂ e como ela afeta as propriedades químicas e mecânicas quando a nanopartícula é adicionada, simulando condições similares ao armazenamento geológico de carbono.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar as mudanças nas propriedades químicas dos produtos resultantes da hidratação e na microestrutura da pasta de cimento classe G ao adicionar nanopartículas de alumina ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$). Além disso, simular as condições de um poço de injeção de CO_2 para fins de armazenamento geológico de carbono.

2.1. Objetivos Específicos

- Analisar o efeito da inclusão de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ em teores de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2% na composição dos produtos de hidratação da pasta de cimento classe G;
- Analisar as alterações microestruturais nos produtos de hidratação da pasta de cimento classe G decorrentes da adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Realizar a simulação das condições de um poço de injeção de CO_2 para fins de armazenamento geológico de carbono, expondo os corpos de prova de pasta cimento em uma solução salina saturada de CO_2 com pressão de 15 MPa e temperatura de 90 °C em períodos de 21 e 90 dias;
- Avaliar o impacto da exposição ao CO_2 nas propriedades químicas e microestruturais dos produtos de hidratação da pasta de cimento classe G, comparando amostras com e sem adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ e as amostras que não foram expostas ao ambiente com CO_2 ;
- Determinar a resistência à compressão das amostras de cimento antes e após a exposição ao CO_2 , utilizando ensaios de resistência mecânica, e relacionar os resultados com as alterações químicas e microestruturais observadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cimento Portland para poços de petróleo

O cimento Portland é produzido a partir da mistura de calcário e argila, adequadamente dosados que, após a moagem, são submetidos a um processo de calcinação em fornos rotativos a temperaturas elevadas, normalmente 1450°C. Esse tratamento térmico resulta na fusão dos componentes e na formação do clínquer. Na fase final do processo, o clínquer é então moído juntamente com uma pequena quantidade de gipsita ou sulfato de cálcio, com a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento. Esse processo de moagem transforma o clínquer em um pó fino conhecido como cimento Portland (Mehta e Monteiro, 2006; Neville, 2018).

O cimento Portland é caracterizado principalmente pela sua composição química, expressa em termos de quantidade de óxidos presentes, de forma que existem quatro compostos cristalinos majoritários (Neville, 2018). Os principais constituintes do cimento estão expostos na Tabela 3.1 bem como as quantidades aproximadas que se encontram.

Tabela 3.1. Principais compostos do cimento Portland. Adaptado de Nelson e Guillot (2006); Neville (2018).

| Nome do composto | Composto | Abreviação | Quantidade |
|-----------------------------|---|-----------------------|------------|
| Silicato tricálcico | $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ | C_3S | 55-65% |
| Silicato dicálcico | $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ | C_2S | 15-25% |
| Aluminato tricálcico | $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A | 8-14% |
| Ferroaluminato tetracálcico | $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF | 8-12% |

A fase majoritária presente no clínquer é o silicato tricálcico (C_3S), também conhecido como alita, é o principal e mais importante constituinte do cimento Portland. Ele desempenha um papel importante no desenvolvimento da resistência mecânica inicial (Odler, 1998).

O silicato dicálcico (C_2S), também conhecido como belita, reage lentamente com a água e desprende menor calor de hidratação que o C_3S , apresentando baixa resistência mecânica inicial. Contribui decisivamente para o aumento da resistência em idades acima dos 28 dias (Centurione, 1999).

O aluminato tricálcico (C_3A) é o principal componente responsável pela pega do cimento, pois reage rapidamente com a água e se cristaliza em poucos minutos, conferindo ao cimento, juntamente com o C_3S , a resistência inicial às solicitações mecânicas (Centurione, 1999). O C_3A é o constituinte do cimento que libera o maior calor de hidratação.

O C_4AF é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, também designado na indústria do cimento por ferrita. Este composto é considerado de baixa reatividade hidráulica e tem pequena participação na resistência aos esforços mecânicos, mas desempenha um papel crucial de conferir a resistência à corrosão química do cimento. Além disso, é responsável pela coloração acinzentada do cimento devido à presença de ferro em sua composição (Centurione, 1999; Gobbo, 2003).

Os cimentos predominantes na cimentação de poços de petróleo são cimentos Portland, no entanto, sua formulação é ajustada com uma composição química específica para atender às demandas dessa aplicação (Nelson e Guillot, 2006). Esses cimentos, possuem uma composição rica em fases de silicatos (Lécolier *et al.*, 2007).

O Instituto Americano do Petróleo (API – *American Petroleum Institute*) categoriza o cimento para poços de petróleo considerando sua composição química, temperatura e pressão do poço na Especificação 10A (API, 2019). As classes são identificadas como A, B, C, D, G e H, com qualificações de resistência que variam entre moderada resistência a sulfatos e alta resistência a sulfatos, conforme pode ser observado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Classes dos cimentos para poços de petróleo. Adaptado de Michaux, Nelson e Vidick, 1990; Nelson e Guillot, 2006; API, 2019.

| Classe | Profundidade (m) | Propriedades Especiais |
|---------------|-------------------------|---|
| A | Até 1830 | Destinado ao uso em situações em que não são necessárias propriedades especiais. |
| B | Até 1830 | Destinado ao uso quando as condições exigem resistência moderada ou alta ao sulfato. Disponível nas classes de resistência moderada e alta a sulfatos. |
| C | Até 1830 | Destinado ao uso em situações que exigem alta resistência inicial. |
| D | 1830 e 3050 | Destinado ao uso em condições de temperaturas e pressões moderadamente altas. Disponível nas classes de resistência moderada e alta a sulfatos. |
| G e H | Até 2440 | Constituídos essencialmente por silicatos de cálcio. Nenhuma adição, além de sulfato de cálcio ou água, ou ambos, deve ser misturada com o clínquer durante a fabricação. Disponível nas classes de resistência moderada e alta a sulfatos. |

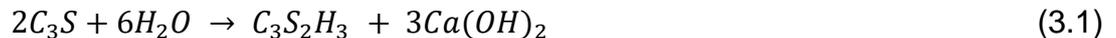
As classes G e H são os cimentos de poço mais comumente usados atualmente. Destinados ao uso como cimento básico de poço com até 2440 m de profundidade conforme fabricado, ou podem ser usados com aceleradores e retardadores de pega para cobrir uma ampla gama de profundidades e temperaturas. As composições químicas das Classes G e H são essencialmente idênticas. A principal diferença é a área superficial, em que a partícula do cimento classe H é maior que o da classe G (Michaux, Nelson e Vidick, 1990).

3.1.1. Hidratação do cimento

A hidratação é uma reação de um composto que reage com água dando origem a um composto hidratado. Na química do cimento, a hidratação refere-se à reação dos silicatos e aluminatos presentes no cimento com a água, resultando em alterações químicas e físicas do sistema, especialmente no que diz respeito ao início da pega e ao processo em que ocorre o endurecimento (Taylor, 1997; Odler, 1998). À medida que os produtos hidratados se desenvolvem, eles preenchem os espaços vazios entre

os agregados, criando uma matriz sólida que une todo o material. Com o tempo, essa pasta endurece e adquire resistência mecânica.

Na hidratação do C_3S formam-se o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) abreviado como CH, também conhecido como portlandita, e o silicato de cálcio hidratado, denominado C-S-H, principal componente responsável pela resistência e durabilidade do cimento (Bosque, 2012). Este material varia de composição química de acordo com a relação cálcio/silício (Ca/Si) da mistura e o teor de água adicionada, sendo por isso representado com hifens (Mehta e Monteiro, 2006). A Equação 3.1 representa a hidratação desse componente.



Na hidratação do silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$, descrito como C_2S), os produtos formados são os mesmos da hidratação do C_3S , mas há uma menor liberação de calor e uma menor quantidade de portlandita é gerada. A Equação 3.2 representa o mecanismo de hidratação do C_2S o qual é muito semelhante ao do C_3S , no entanto, o processo ocorre mais lentamente. A fase C-S-H formada pela hidratação do C_2S também é muito semelhante àquela formada pelo C_3S (Odler, 1998; Mehta e Monteiro, 2006; Neville, 2018).



A reação do C_3A puro com a água é imediata e uma grande quantidade de calor de hidratação é liberado. As Equações 3.3 a 3.5 demonstram os produtos que podem ser formados sem a presença do sulfato de cálcio, como C_3AH_6 , C_4AH_{19} , C_4AH_{13} e C_2AH_8 (Odler, 1998; Meredith *et al.*, 2004; Mehta e Monteiro, 2006).





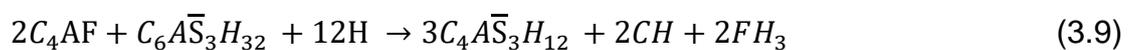
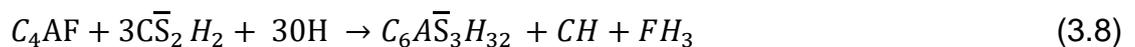
Para controlar a reação do C₃A e retardar o tempo de pega, adiciona-se o sulfato de cálcio (CaSO₄.2H₂O) ao clínquer (Odler, 1998). A Equação 3.6 demonstra a reação do sulfato de cálcio e o C₃A, os quais formam sulfoaluminato de cálcio insolúvel, a etringita (AFt).



Uma hidratação mais rápida, associada a um segundo máximo de liberação de calor, inicia-se após toda a quantidade disponível de sulfato de cálcio ter sido consumida. Nessas condições a etringita, formada inicialmente, reage com quantidades adicionais de aluminato tricálcico, produzindo monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) como o produto da reação e esse processo está representado na Equação 3.7 (Odler, 1998; Meredith *et al.*, 2004; Mehta e Monteiro, 2006).



Na hidratação do C₄AF, os produtos formados são semelhantes aos produzidos pela hidratação do C₃A. As Equações 3.8 a 3.10 demonstram as reações e os produtos formados. Esta fase reage muito rapidamente com a água e o endurecimento pode ocorrer em minutos, causando uma pega rápida, que é evitada, como no caso do C₃A, com a adição de gesso. Os produtos formados são fases equivalentes à etringita (AFt) e ao monossulfoaluminato de cálcio (AFm), embora as velocidades de reação são diferentes (Odler, 1998).





A hidratação do cimento Portland pode ser analisada como a soma de todas as reações dos seus compostos individuais. Essas reações ocorrem simultaneamente, resultando em uma sobreposição e interação entre cada uma delas. Na Figura 3.1 é mostrado, esquematicamente, a resposta global das reações químicas que envolvem a hidratação do cimento. São definidos cinco estágios de hidratação (Taylor, 1997; Gartner *et al.*, 2002; Odler, 1998; Nelson e Guillot, 2006) e cada uma das etapas estão descritas abaixo:

- I. Pré-indução: Após a mistura do cimento com a água, as primeiras reações que ocorrem são a dissolução dos sulfatos alcalinos, liberando íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . Em seguida, o sulfato de cálcio se dissolve até a saturação, liberando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Nesse ponto, começa a dissolução das fases anidras como C_3S , C_3A e C_4AF . Essas reações causam a formação do primeiro pico de liberação de calor. Durante esse estágio, uma camada de C-S-H se forma sobre as partículas de cimento. Nesse momento, ocorrem reações do C_3A e C_4AF e um gel amorfo, rico em aluminato, é formado na superfície dos grãos de cimento, junto com a formação de espessas agulhas de etringita.
- II. Indução: A taxa de liberação de calor diminui significativamente. A concentração de íons Ca^{2+} continua a aumentar até atingir um estado de supersaturação, onde a quantidade de Ca^{2+} é maior do que a quantidade que pode ser mantida em condições de equilíbrio. Embora as reações químicas ainda ocorram, sua velocidade é reduzida devido a formação de uma camada de gel hidratado ao redor dos grãos de cimento. Essa camada cria uma barreira física entre as fases anidras e a solução aquosa, resultando em um período de dormência. Este período geralmente dura de 30 minutos a 3 horas e termina quando a camada formada sobre o grão de cimento se rompe ou quando se torna permeável, permitindo a nucleação e o crescimento de C-S-H e $Ca(OH)_2$.

- III. **Aceleração:** A hidratação do cimento continua com uma intensa liberação de calor e rápida formação de C-S-H e CH, o que resulta na diminuição da concentração de íons Ca^{2+} na solução. Esse período dura de 3 a 12 horas após a mistura do cimento com a água. Durante esse tempo, ocorre a completa dissolução do sulfato de cálcio e a redução dos íons SO_4^{2-} na solução, devido à adsorção desses íons na superfície das partículas de C-S-H e à formação da etringita. A hidratação, nesse período, é controlada pela velocidade de nucleação e crescimento do C-S-H, e é nesse momento que ocorre o fenômeno da pega, quando os silicatos, especialmente o C_3S , começam a se hidratar rapidamente até alcançar a taxa máxima de hidratação, correspondendo ao pico máximo de calor liberado.
- IV. **Desaceleração:** A liberação de calor e a velocidade das reações químicas diminuem devido à redução gradual da concentração de íons em solução em função da precipitação de hidratos na superfície das partículas de cimento, dificultando a solubilização das fases anidras. Nesse estágio, a hidratação do C_2S torna-se mais importante, e a formação de C-S-H e CH ocorre de forma mais lenta. Embora a taxa de reação esteja diminuindo, a formação de produtos de hidratação continua, mas a um ritmo mais lento.
- V. **Difusão:** A hidratação continua de forma lenta e controlada, focada na condensação e densificação dos produtos de hidratação, especialmente o gel C-S-H, reduzindo os poros dentro da matriz de cimento, resultando em uma estrutura mais compacta e resistente. Também ocorre a formação de placas hexagonais delgadas de AFm a partir da reação da fase AFt com o C_3A e o C_4AF . A difusão lenta dos íons garante que a hidratação continue de forma controlada, permitindo que as reações se completem adequadamente.

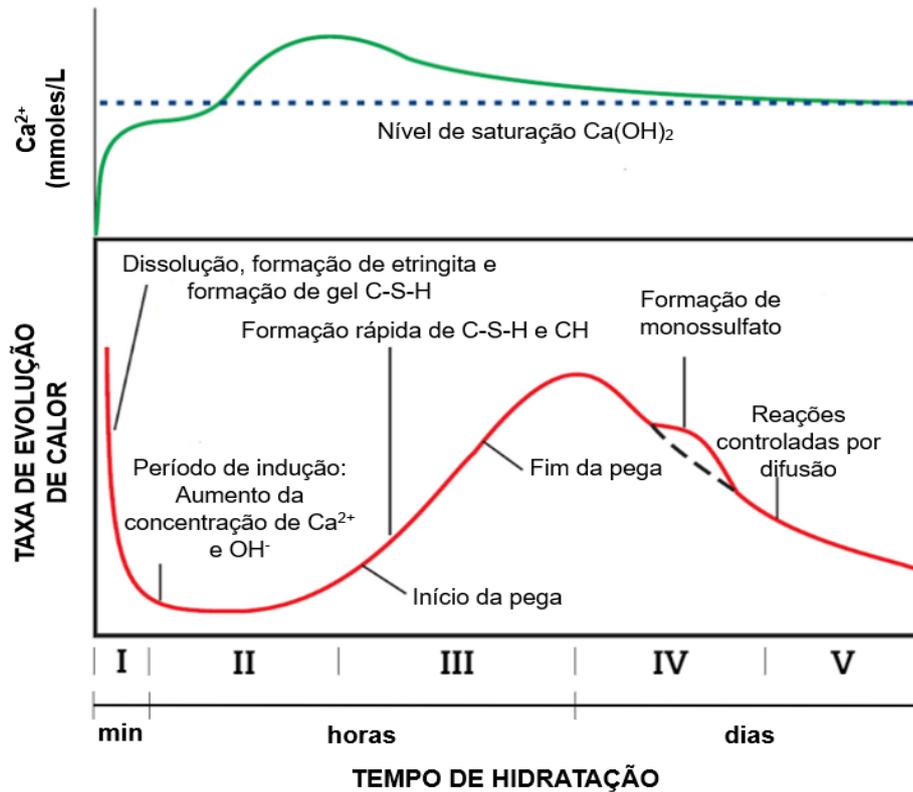


Figura 3.1. Velocidade de evolução do calor durante a hidratação do cimento Portland. Adaptado de Nelson e Guillot (2006).

De acordo com Odler (1998), o processo de hidratação do cimento é influenciado por vários fatores que podem afetar a velocidade e os produtos da hidratação:

- A composição do clínquer e a qualidade e quantidade de íons estranhos incorporados nas redes cristalinas dos minerais;
- O processo de fabricação do clínquer, incluindo taxa de aquecimento, temperatura máxima de queima e a taxa de resfriamento;
- A finura do cimento, que influencia na sua área superficial;
- A relação água/cimento utilizada;
- As condições em que a cura foi submetida (cura ao ar ou úmida, cura a alta pressão) e a sua temperatura.

Na indústria petrolífera, geralmente *offshore*, os poços são perfurados em ambientes de alta pressão e alta temperatura (*high temperature and high pressure - HTHP*), onde existem condições extremas de fundo de poço. Os poços de petróleo apresentam desafios especiais para a pasta de cimento devido às mudanças significativas no comportamento físico e químico nessas condições, resultando em reações aceleradas no processo de hidratação (Omosebi, 2015). Nos estágios iniciais da hidratação, a temperatura influencia o desenvolvimento inicial da resistência, acelerando o crescimento dos principais produtos de hidratação, hidróxido de cálcio, e C-S-H (Barnes e Bensted, 2002). No entanto, em temperaturas elevadas, acima de 110°C, ocorre a retrogressão da resistência devido à transformação da fase C-S-H em fases mais cristalinas, como o silicato dicálcico hidratado alfa ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$), podendo ocorrer a diminuição da resistência à compressão e aumentar a permeabilidade do cimento (Nelson e Guillot, 2006).

Pang, Jimenez e Iverson (2013), estudaram a cura dos cimentos classe G e H nas temperaturas de 25 °C e 60 °C e em pressões de 2 e 15 MPa. Verificaram que a pressão de cura tem um efeito semelhante à temperatura de cura na cinética de hidratação do cimento, conforme mostrado na Figura 3.2. Apesar da pressão aumentar a velocidade de hidratação, essa diferença não é tão significativa para as pressões testadas, proporcionando o mesmo nível de hidratação após 8 horas para 2 MPa e 15 MPa para a temperatura de cura de 60 °C.

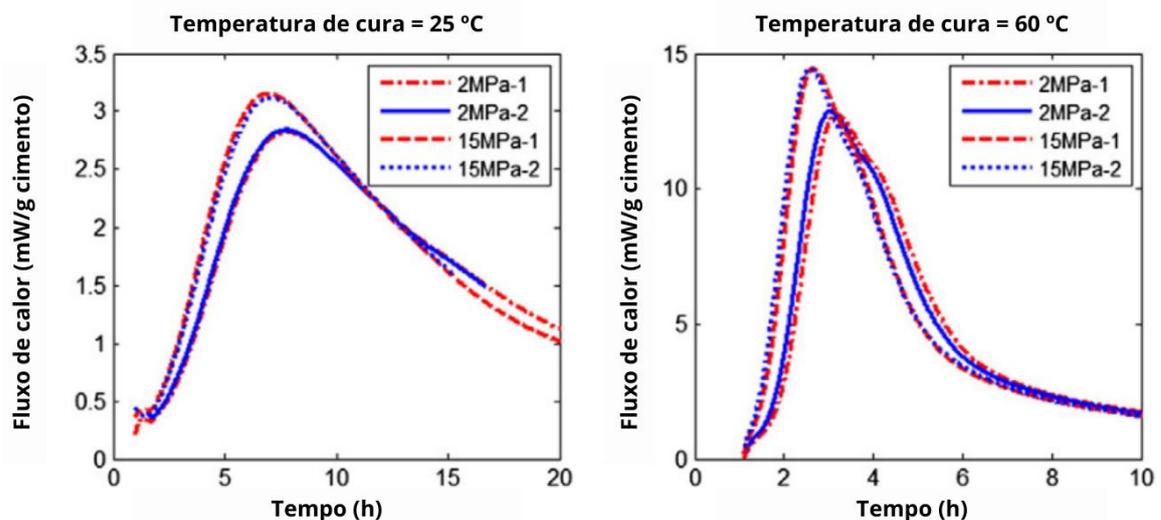


Figura 3.2. Efeito da pressão na hidratação do cimento (1) classe H e (2) classe G. Adaptado de Pang, Jimenez e Iverson (2013).

Os vários compostos do clínquer estão presentes e misturados em todas as partículas do cimento anidro, e as reações entre esses compostos ocorrem simultaneamente. No entanto, a formação dos produtos hidratados e a velocidade dessas reações variam. Após a adição de água, as reações que ocorrem são as mesmas em todos os tipos de cimento Portland, ocorrendo a variação apenas na velocidade com que acontecem. Essa velocidade vai depender da quantidade de cada uma das fases presentes e também do tamanho das partículas de cimento (Hibbeler *et al.*, 2000).

3.1.1.1. Produtos da hidratação do cimento

Após a hidratação dos compostos do cimento tem-se como resultado a formação de produtos nas pastas endurecidas. No Quadro 3.2 constam os principais produtos hidratados de cimento Portland.

Quadro 3.2. Produtos de hidratação do cimento Portland Comum. Cincotto (2011).

| Espécie química | Fórmula química | Representação | Observações |
|---|--|--|---|
| Silicato de cálcio hidratado Gel hidratado | $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ | $C - S - H$ | Forma-se com substituintes na estrutura (Al^{3+} , SO_4^{2-}). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação. |
| Portlandita Hidróxido de cálcio | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | CH | É produto da hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre, hidratada no armazenamento. |
| Etringita Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt) | $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ou $[6\text{CaO} \cdot (\text{AlOH})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ou $\text{C}_6(\text{A}, \text{F})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ | Produto de reação entre o C_3A e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF . Pode incorporar também Si^{4+} na estrutura. |
| Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) | $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ou $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ | Forma-se a partir da etringita. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF . |

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal produto da hidratação do cimento. Conseqüentemente, também é o componente mais importante na determinação de suas propriedades, pois fornece a propriedade cimentícia necessária ao produto final e contribui para a resistência (Ramachandran *et al.*, 2002). A relação média de Ca/Si no C-S-H pode variar de 2,3 a 0,7. Essa relação tem um impacto significativo nas propriedades mecânicas das pastas de cimento endurecidas, uma vez que o grau de polimerização do C-S-H aumenta à medida que a relação Ca/Si diminui (Richardson, 2008).

A estrutura interna do C-S-H é de fato complexa e não há um consenso absoluto sobre sua forma exata. Isso levou ao desenvolvimento de diversos modelos ao longo dos anos para identificar essa estrutura e estão representadas na Figura 3.3. O primeiro modelo proposto por Powers e Brownayard (1948) considera que o C-S-H é estruturado por partículas individuais formadas por duas ou três camadas simples. No modelo de Feldman-Sereda (1970), o C-S-H possui um arranjo irregular ou "dobrado" em camadas, o que resulta na criação de espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos. E por fim, o modelo desenvolvido por Jennings (2008) propõe que o C-S-H é um conjunto de glóbulos coloidais.

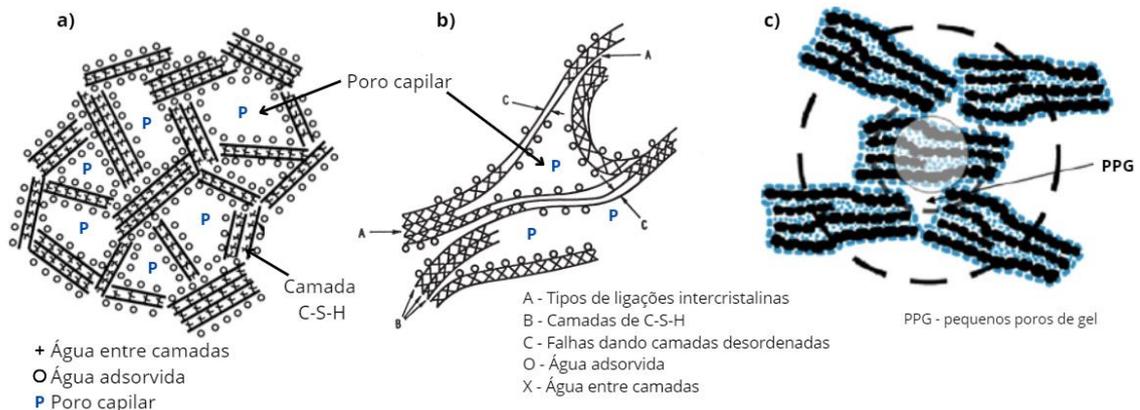


Figura 3.3. Estrutura do gel C-S-H de acordo com os modelos propostos (a) Powers e Brownayard, (b) Feldman e Sereda e (c) Jennings. Adaptado de Ramachandran *et al* (2002); Muller (2014).

As estruturas de silicato presente nos materiais cimentícios podem ser descritas como cadeias formadas por unidades tetraédricas de SiO_4 com diferentes

comprimentos e graus de polimerização. Essas cadeias possuem uma camada interlamelar que contém moléculas de H₂O confinadas e são representadas pela notação "Q", que denota um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio. A adição de um número sobrescrito à notação, que varia de 0 a 4, indica o grau de polimerização (Mackenzie e Smith, 2002).

Durante a hidratação dos silicatos de cálcio, a polimerização da sílica altera a coordenação do silicato, o que pode ser observado nos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN), já que cada tipo de coordenação (denominação Q) aparece em um determinado deslocamento químico. Esse deslocamento pode variar durante o tempo de indução inicial, uma vez que a polimerização aumenta com o tempo de hidratação (Mackenzie e Smith, 2002). A estrutura Q⁰ está associada aos silicatos anidros (C₃S e C₂S), enquanto as estruturas Q¹ e Q² correspondem aos silicatos hidratados (C-S-H), formados por ânions monômeros e dímeros, respectivamente (Nobre *et al.*, 2022).

Os espectros de RMN mostram que, inicialmente, são formados os monômeros dos silicatos de cálcio hidratado. Posteriormente, durante o período de aceleração, ainda nas primeiras horas de hidratação, são formados os dímeros. O C-S-H pode apresentar, de maneira geral, cadeias Q² de silício com comprimentos variados e Q¹ de silício nos pontos de terminação da cadeia, conforme apresenta a Figura 3.4 e ilustrado por Richardson (2008). No diagrama, Q¹ representa as extremidades das cadeias, com um único vizinho, e Q² representa as cadeias intermediárias, com dois vizinhos. Elas possuem tetraedros condensados em cadeias lineares que formam nós que se repetem em intervalos de três tetraedros de SiO₂, tal arranjo é chamado de cadeias de Dreierkette (Odler, 1998). Os tipos de C-S-H dependem de como os tetraedros de SiO₂ se coordenam com a camada de Ca-O. Eles são do tipo de emparelhamento se compartilharem arestas O-O com a camada central Ca-O, ou do tipo de ponte se não as compartilham (Richardson, 2004).

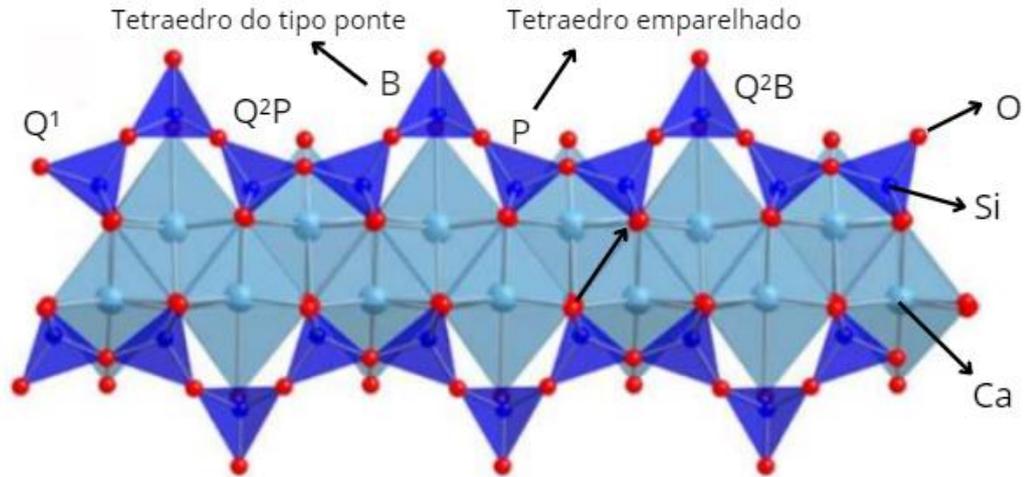


Figura 3.4. Diagrama esquemático mostrando cadeias “Dreierkette” presentes na tobermorita.

Adaptado de Richardson (2008).

O hidróxido de cálcio é o segundo produto mais abundante nas pastas hidratadas de cimento Portland. Está presente na forma de agregados cristalinos relativamente grandes e pode ser facilmente distinguido do restante dos produtos formados (Odler, 1998). Ao contrário do C-S-H, a portlandita, é um composto com estequiometria definida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A morfologia dos cristais de portlandita varia amplamente, desde formas indefinidas até pilhas de placas geometricamente bem definidas (Figura 3.5).

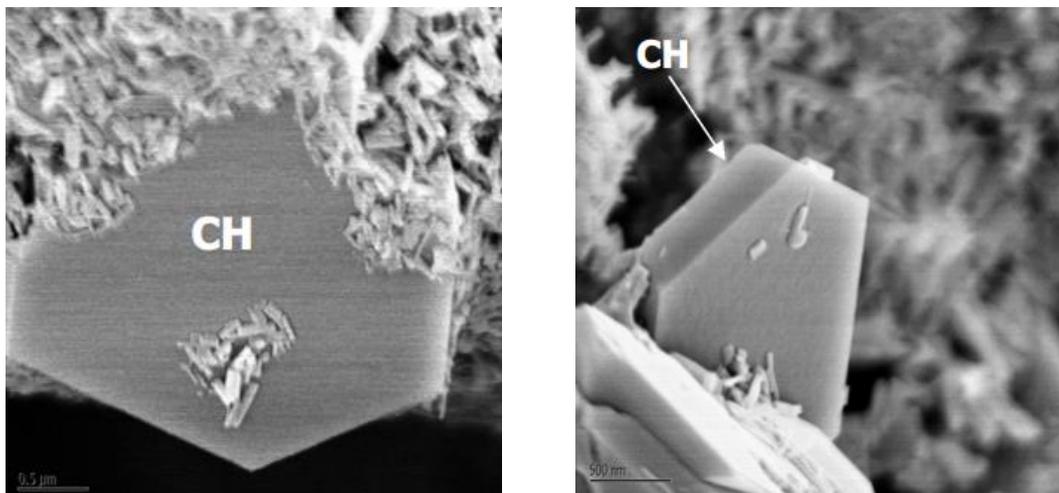


Figura 3.5. Morfologia do CH. Kirchheim (2008).

A variação na morfologia do CH é influenciada pelo espaço disponível, pela temperatura de hidratação e pelas impurezas presentes (Mehta e Monteiro, 2006). O hidróxido de cálcio confere alta alcalinidade, mas devido a sua grande solubilidade ele tem efeito adverso na durabilidade das pastas hidratadas, sendo considerada uma fase fraca para a matriz cimentícia (Knapen, 2007).

Os hidratos sulfoaluminato de cálcio, AFt e AFm, estão presentes em quantidades que dependem das fases de aluminato tricálcico e ferrita no cimento e do grau de hidratação (Odler, 1998). Ocupam entre 15 e 20% do volume de sólidos na pasta endurecida (Mehta e Monteiro, 2006). Os monossulfatos começam a surgir a partir da idade de 1 dia e são produzidas pela reação entre aluminatos e sulfato (Taylor, 1997). Após atingir o máximo, a quantidade de AFt diminui e a de AFm aumenta na pasta com o progresso da hidratação (Odler, 1998). AFt se apresenta na forma agulhas longas e prismáticas (0,06 - 1 μm) e o AFm tem uma morfologia de placas hexagonais bem desenvolvidas, mas muito finas (Ramachandran *et al.*, 2002). A Figura 3.6 obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) representando essas fases.

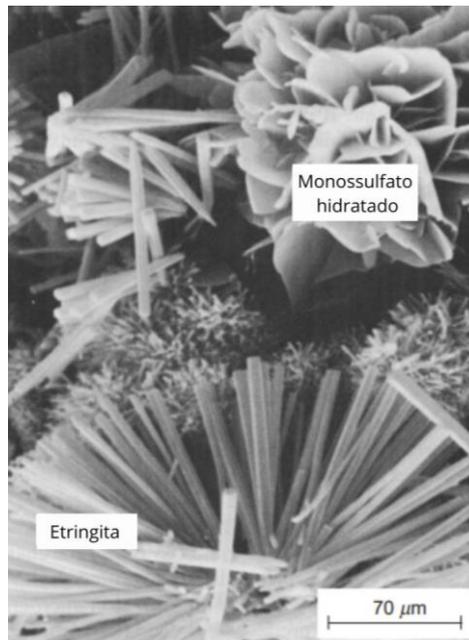


Figura 3.6. Cristais hexagonais típicos do monossulfato e cristais de etringita. Mehta e Monteiro (2006).

3.2. Emprego de nanopartículas em cimentos para poços

O emprego dos nanomateriais no campo da cimentação de poços de petróleo pode fornecer soluções para muitos problemas relacionados à integridade e durabilidade das pastas de cimento, principalmente devido ao seu tamanho em nanoescala. As nanopartículas apresentam propriedades excepcionais que se diferem dos mesmos materiais, mas que possuem o seu tamanho em micro ou macro escala (Fakoya e Shah, 2017). Os nanomateriais também podem melhorar as funcionalidades da pasta de cimento, pois são muito úteis nas reações de hidratação devido à sua maior área superficial, o que os torna os mais potentes aceleradores de hidratação do cimento, modificam diversas propriedades, aumentando a resistência a compressão. Além disso, as nanopartículas atuam como agentes de preenchimento, devido ao efeito micro filler, preenchendo os poros e melhorando a microestrutura da pasta. Como resultado, forma-se uma estrutura mais densa e compacta, o que contribui para a durabilidade (Li *et al.*, 2006; Balza *et al.*, 2011; Deshpande e Patil, 2017).

Diferentes tipos de nanopartículas têm sido utilizadas para melhorar as propriedades da pasta de cimento para poços de petróleo, como sílica (SiO_2) (Vipulanandan e Mohammed, 2019; Maagi e Jun, 2020; Piklowska, Ziaja e Kremieniewski, 2021; Batista *et al.*, 2021; Yun *et al.*, 2023), alumina (Al_2O_3) (Zhan, Xuan e Poon, 2019; Dai *et al.*, 2023; Baragwiha *et al.*, 2023; Schemmer *et al.*, 2023), dióxido de titânio (TiO_2) (Maagi, Pin e Jun, 2020; Khan *et al.*, 2023), argilas (Tariq, Murtaza e Mahmoud, 2020; Moraes e Costa, 2022; Li *et al.*, 2023), entre outras.

Zhan, Xuan e Poon (2019), adicionaram nanoalumina com tamanho de partícula entre 20 e 44 nm em proporções de 1, 2 e 4% em substituição ao cimento em pastas para poços de petróleo. A relação água/cimento utilizada foi de 0,456 e a cura realizada nas primeiras 24h em condições laboratoriais (23 ± 2 °C e $70 \pm 5\%$ HR), após desmoldadas e curadas em água com temperatura de 25 °C em 1, 3, 7 e 28 dias. Na Figura 3.7, os resultados indicam que a adição de 4% de nanoalumina aumentou a resistência à compressão da pasta de cimento em 50% já no primeiro dia de cura. Comparando com a pasta sem nanoalumina, a resistência à compressão aumentou entre 21% e 56% em diferentes idades de cura. Esse aumento foi atribuído à rápida

formação de produtos de hidratação induzida pela nanoalumina, que acelerou o processo de hidratação. Os autores também observaram que ocorreu uma redução da relação Ca/Si de 1,95 para 1,90 com 4% de nanoalumina.

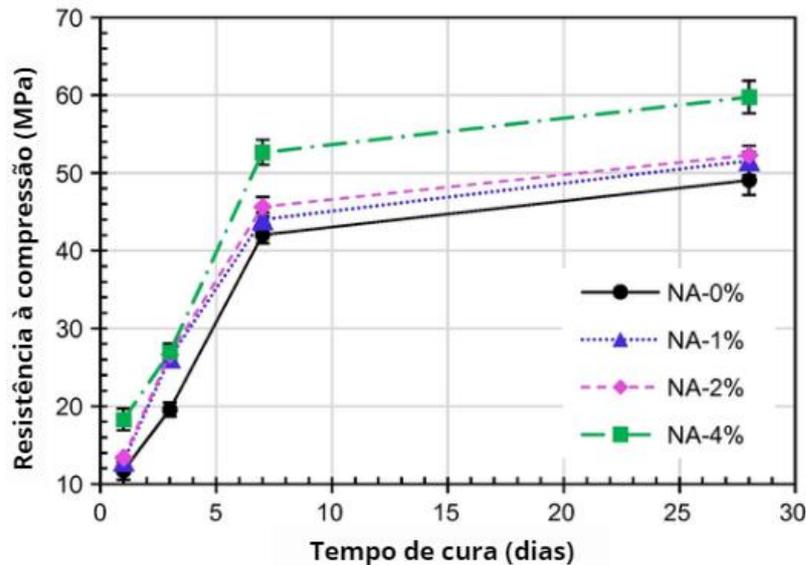


Figura 3.7. Resistência à compressão das pastas de cimento. Adaptado de Zhan, Xuan e Poon (2019).

O estudo realizado por Li *et al.* (2023) investigou a aplicação de dois tipos de nanoargila (bentonita - BT e laponita - LT) com diferentes tamanhos de partícula na regulação das propriedades da pasta de cimento para poços de petróleo. Os autores utilizaram a relação a/c de 0,5 e a cura ocorreu em temperatura de 200°C e pressão de 100 MPa. A adição de LT e BT, especialmente LT com menor tamanho de partícula, criou pontos de nucleação para o crescimento de C-S-H, melhorando a propriedade mecânica e densificando a matriz de cimento. A nanoargila facilitou a hidratação do cimento, melhorando suas propriedades mecânicas e o efeito de enchimento, o que contribuiu para a integridade da vedação da bainha de cimento. Comparada à pasta de cimento sem nanoargila, a LT e a BT aumentaram a resistência à compressão de 1 dia de cura em aproximadamente 14,4% e 9,4%, respectivamente, e após 28 dias de cura, a resistência à compressão aumentou cerca de 6,5% (LT) e 3,0% (BT) em relação à pasta sem nanoargila. O grau de hidratação das fases de silicato e a mudança estrutural do gel C-S-H foram monitorados por RMN MAS ^{29}Si . A adição de nanoargila (LT e BT) aumentou o grau de hidratação da pasta de cimento,

evidenciando o impacto positivo da nanoargila na formação do gel C-S-H devido ao seu efeito de nucleação.

Batista *et al.* (2023) investigaram os efeitos da adição de nanopartículas core/shell de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ no cimento classe G, avaliando as mudanças nas propriedades físicas, químicas e nos produtos de hidratação do cimento. As nanopartículas foram adicionadas em concentrações de 0,5% e 1%, com dois fatores a/c, sendo 0,44 sem o uso de superplastificante e 0,35 com adição de 0,15% e a cura ocorreu com uma temperatura de 60 °C e pressão de 4 MPa com nitrogênio (N_2) por 4 horas. A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) revelou que a microestrutura da pasta de cimento se tornou mais homogênea e compacta com a adição das nanopartículas, devido ao efeito de fíler e à nucleação de C-S-H (Figura 3.8).

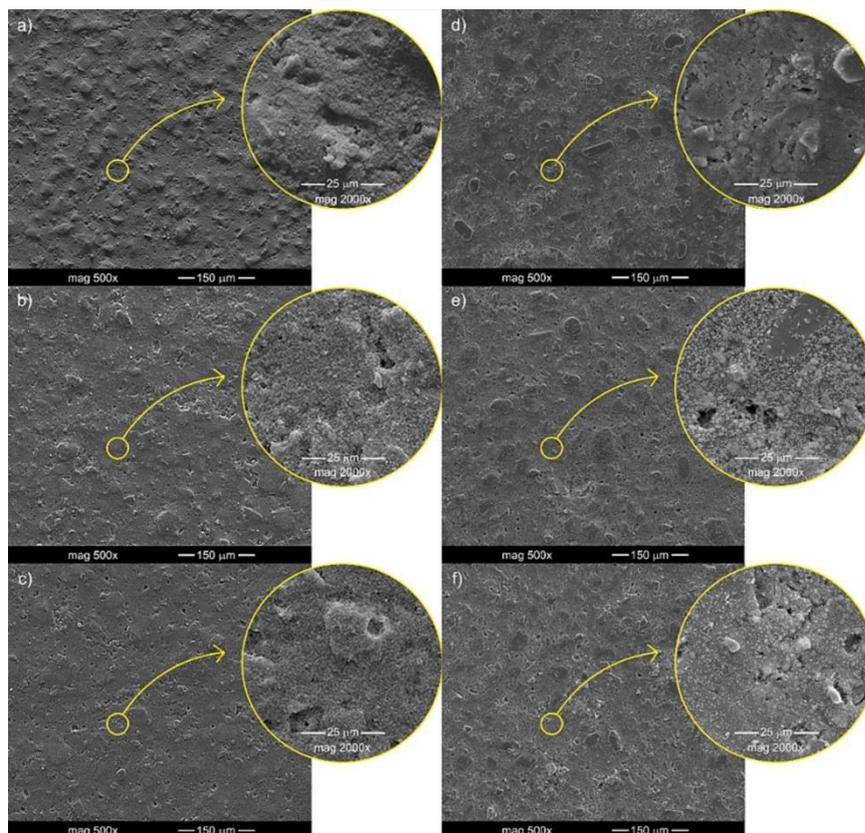


Figura 3.8. Imagens de FE-SEM da microestrutura da pasta de cimento endurecida (a)REF, (b)0,5nTS, (c)1nTS, (d)REF-PC, (e)0,5nTS-PC e (f)1nTS-PC. Batista *et al.* (2023).

A análise de DRX identificou que adição das nanopartículas resultou em uma redução na intensidade dos picos de hidróxido de cálcio, indicando consumo de portlandita pelo efeito pozolânico e aumento da nucleação de C-S-H (Figura 3.9).

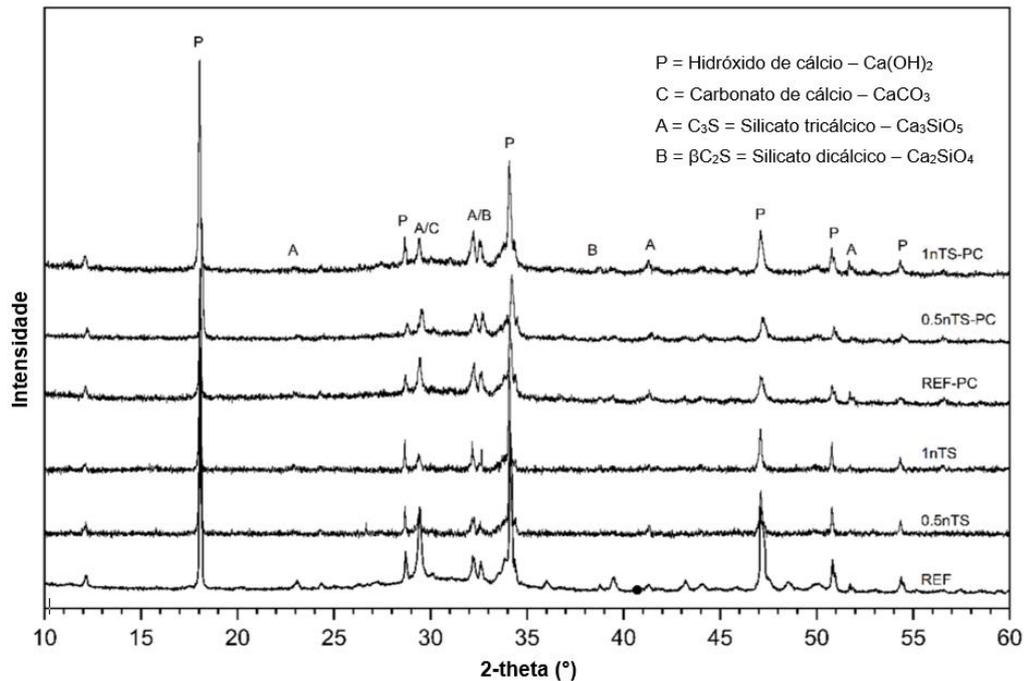


Figura 3.9. Espectros de DRX das amostras. Adaptado de Batista *et al.* (2023).

Além disso, com a análise de FTIR foi possível identificar uma diminuição na intensidade dos picos relacionados ao -OH com a adição das nanopartículas conforme Figura 3.10, indicando menos CH e água livre. A banda estreita atribuída às vibrações de estiramento Si-O do C-S-H indicou uma estrutura de ordem superior com a adição das nanopartículas e superplastificante (Batista *et al.*, 2023).

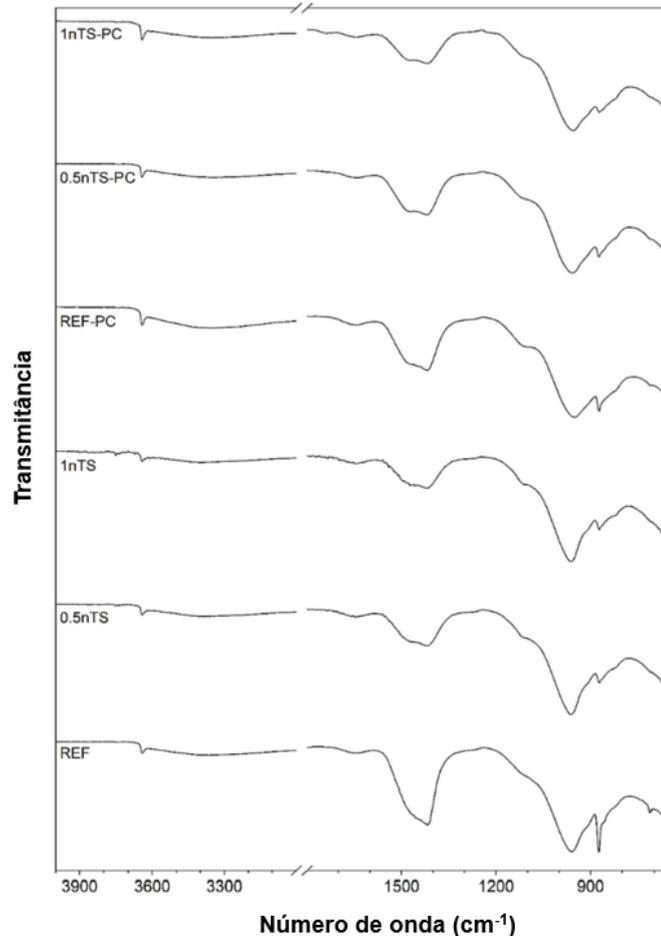


Figura 3.10. Espectros FTIR das amostras de pasta de cimento. Adaptado de Batista *et al.* (2023).

Os espectros de RMN de ^{29}Si com rotação de ângulo mágico (MAS) apresentados na Figura 3.11 mostraram alterações na microestrutura do C-S-H com a adição das nanopartículas. A adição das nanopartículas aumentou o grau de hidratação, evidenciado pela redução da intensidade do sinal Q^0 . As amostras REF, 0,5nTS e 1nTS apresentaram graus de hidratação de 41,46%, 49,42% e 56,64%, respectivamente, com um aumento de 15,18% entre REF e 1nTS. Os sinais Q^1 , Q_b^2 e Q_p^2 relacionados ao gel C-S-H indicaram um aumento no comprimento médio da cadeia de C-S-H, resultando em maior polimerização do C-S-H e maior resistência à compressão. A adição de nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ melhorou significativamente a hidratação, polimerização do C-S-H e a resistência à compressão da pasta de cimento classe G, destacando o potencial das nanopartículas para aprimorar as propriedades do cimento utilizado em poços de petróleo (Batista *et al.*, 2023).

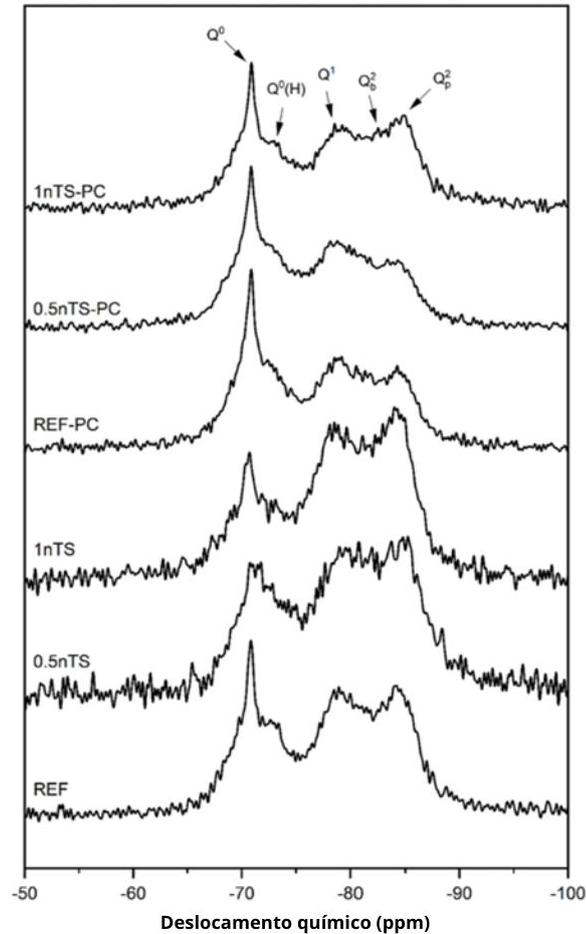


Figura 3.11. Espectros de RMN de ^{29}Si das pastas de cimento. Adaptado de Batista et al. (2023).

3.2.1. Nanopartículas pozolânicas

De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), os materiais pozolânicos são definidos como materiais de origem silicosa ou silicoaluminosa que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentícias. As pozolanas podem ser classificadas em naturais e artificiais. As pozolanas naturais são materiais de origem vulcânica ou sedimentar que geralmente só necessitam de moagem para serem utilizadas. Já as pozolanas artificiais são obtidas através de tratamentos térmicos ou são subprodutos industriais (Petrucci, 2005; Mehta e Monteiro, 2006; Neville, 2018).

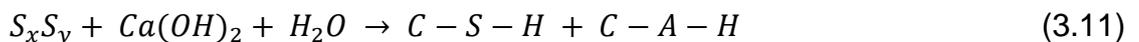
No processo de hidratação do cimento Portland com a adição de materiais pozolânicos, ocorrem reações chamadas de atividades pozolânicas. Essas reações

iniciam devido à instabilidade da reatividade da sílica e alumina com o hidróxido de cálcio, produzido pelo cimento Portland em hidratação, para formar silicatos de cálcio estáveis e com propriedades cimentícias (Mehta e Monteiro, 2006).

A adição de materiais pozolânicos modifica significativamente as propriedades do cimento devido a três aspectos principais. Primeiro, a reação ocorre lentamente, o que resulta em uma lenta taxa de liberação de calor e desenvolvimento de resistência. Segundo, a reação consome óxido de cálcio em vez de produzi-lo, o que é crucial para a durabilidade da pasta de cimento frente a meios ácidos. Terceiro, a reação promove a formação de produtos que densificam a matriz do cimento, aumentando sua resistência, reduzindo a permeabilidade e melhorando sua durabilidade (Mehta e Monteiro, 2006). A presença de pozolanas afeta a cinética da reação de hidratação tanto do cimento Portland quanto das fases individuais do clínquer. Além disso, impacta a microestrutura das pastas, incluindo a porosidade, a estrutura do gel C-S-H e as propriedades mecânicas, como resistência à flexão e compressão (Bosque, 2012).

Em pastas de cimento com adição de pozolanas, a relação Ca/Si diminui enquanto a relação Al/Ca aumenta (Bosque, 2012). O Al substitui os átomos de Si, possibilitando a formação de cadeias mais longas (C-A-S-H). Além disso, a pozolana não só contribui para a reação física da pasta de cimento através do efeito filer, como também influencia a nucleação, acelerando a hidratação das partículas de cimento nos primeiros dias de cura (Mehta e Monteiro, 2006).

Nas reações pozolânicas, as ligações Si-O e Al-O das pozolanas são quebradas devido ao efeito dos íons OH^- da portlandita presentes no meio e os íons silicato e aluminato em dissolução reagem com íons Ca^{2+} , que podem ser descritos conforme a Equação 3.11:



No estudo de Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014) foi realizada a avaliação das propriedades da pasta de cimento hidratada até os 7 dias com substituição parcial

por 2 e 4% de nanoalumina. A relação a/c utilizada foi de 0,4 e a cura foi realizada em água até os ensaios serem realizados. A resistência à compressão da pasta de cimento aumentou pouco nos primeiros 7 dias com a adição de 2% e 4% de nanoalumina. No entanto, as alterações foram pequenas, e os autores concluíram que a nanoalumina não tem efeito significativo na resistência à compressão inicial. Eles sugeriram que a resistência a longo prazo poderia ser maior, mas isso não foi investigado no estudo. A análise de DRX (Figura 3.12) mostrou que as fases principais (etringita, portlandita, alita, belita e gesso) estavam presentes em todas as misturas. Aos 7 dias, houve uma diminuição na intensidade dos picos de alita e belita e a formação de novos picos de portlandita e gesso, especialmente mais acentuada na pasta com 4% de nanoalumina. No entanto, não foram identificadas novas fases cristalinas com a adição da nanoalumina.

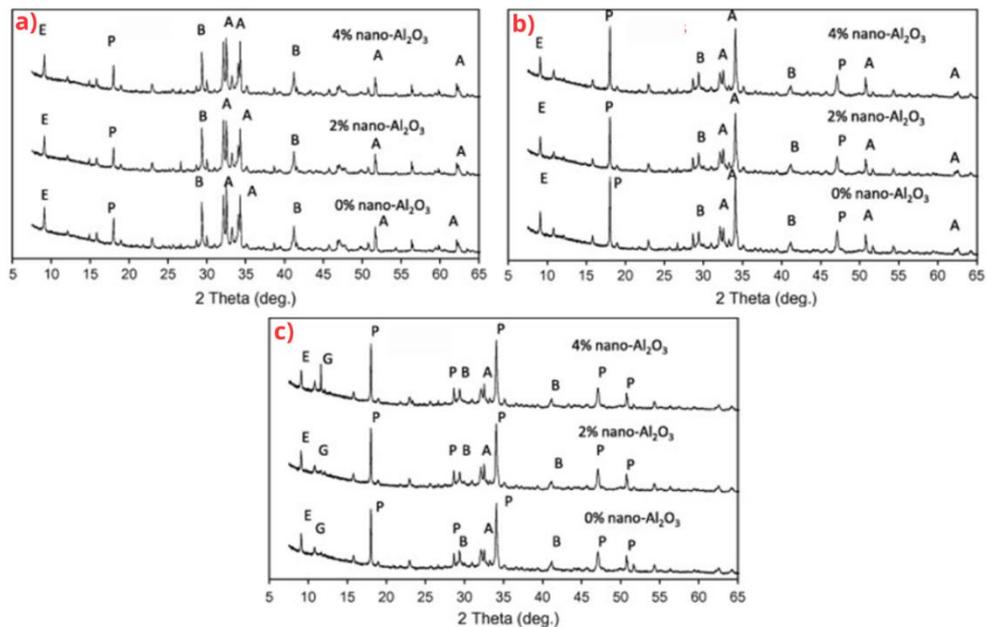


Figura 3.12. Análise de DRX da pasta de cimento substituído por 0%, 2% e 4% de nanoalumina (a) 1 dia, (b) 3 dias e (c) 7 dias. Adaptado de Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014).

As imagens de MEV revelaram uma microestrutura mais densa nas amostras contendo 4% de nanoalumina. Cristais maiores de portlandita foram observados nas amostras com 2% e 4% de adição após 7 dias. Também foram notadas aglomerações

de nanopartículas nas amostras com adição de nanoalumina conforme pode ser observado na Figura 3.13. Os resultados indicam que a adição de nanoalumina pode ter um efeito benéfico na densificação da microestrutura das pastas de cimento, embora não tenha causado um aumento significativo na resistência à compressão a curto prazo.

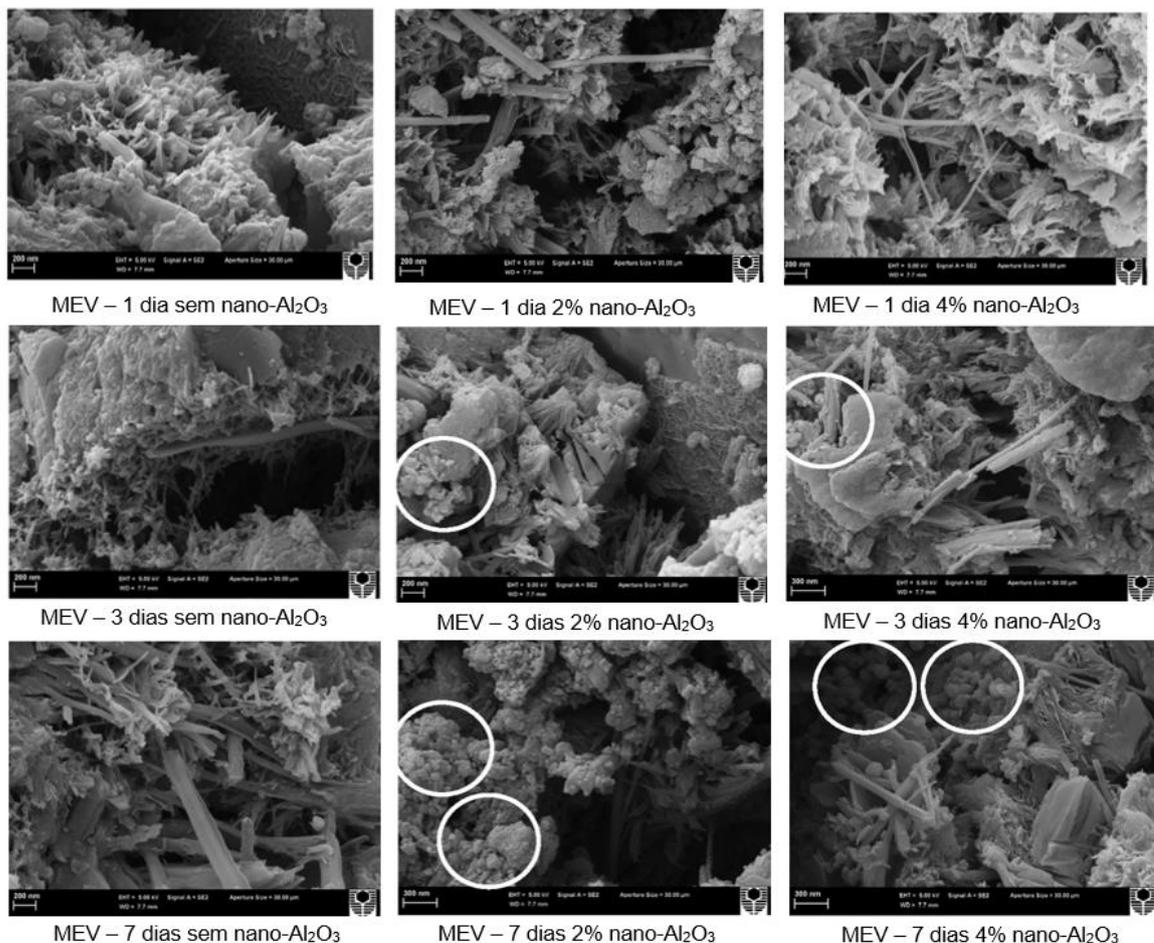


Figura 3.13. Microscopia Eletrônica de Varredura das pastas de cimento substituídas referência e com a adição nano- Al_2O_3 . Adaptado de Barbhuiya, Mukherjee e Nikraz (2014).

No trabalho realizado por Bu *et al.* (2018), poços localizados em áreas marítimas foram o objeto de estudo, onde podem ser encontradas temperaturas baixas. Para isso os autores realizaram a substituição parcial do cimento classe G por nanosílica com 2, 4, 6 e 8% e a pasta curada a 4°C e em períodos de 1, 3 e 7 dias.

A resistência à compressão das pastas com nanosílica é maior em comparação à pasta referência e aumenta com a quantidade de até 6%, conforme pode ser observado na Figura 3.14. No entanto, quando a quantidade de nanosílica ultrapassa 6%, observa-se uma redução na resistência. Esse comportamento está relacionado à aglomeração das nanopartículas, maior concentração de nanopartículas pode afetar a reologia da pasta e essa mudança pode interferir também na hidratação das partículas de cimento (Bu *et al.*, 2018).

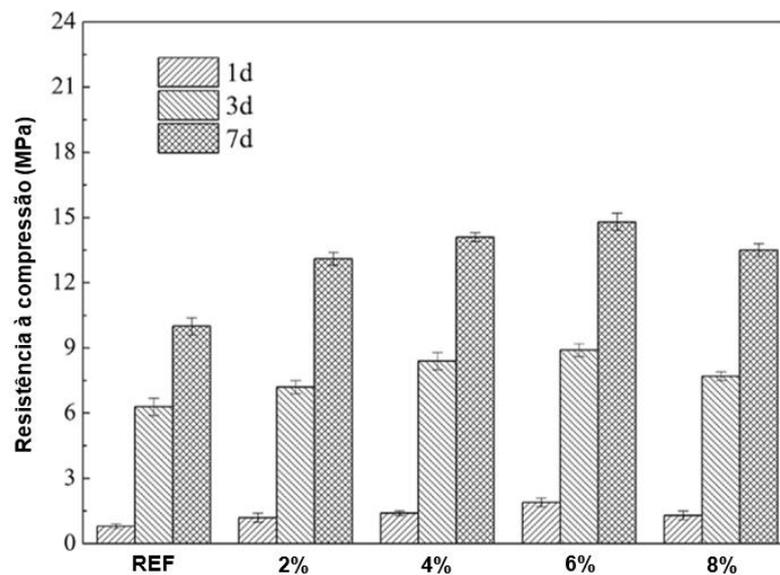


Figura 3.14. Resistência a compressão das pastas de cimento com substituição por nanosílica. Adaptado de Bu *et al.* (2018).

A análise de DRX (Figura 3.15) revela que, apesar da baixa temperatura de cura, a hidratação não é impedida. O aumento do pico de Ca(OH)_2 com o tempo indica que a hidratação continua. A presença de nanosílica acelera a hidratação, como evidenciado pela diminuição do Ca(OH)_2 e pelas menores intensidades de C_3S e C_2S na pasta modificada com nanosílica (Bu *et al.*, 2018).

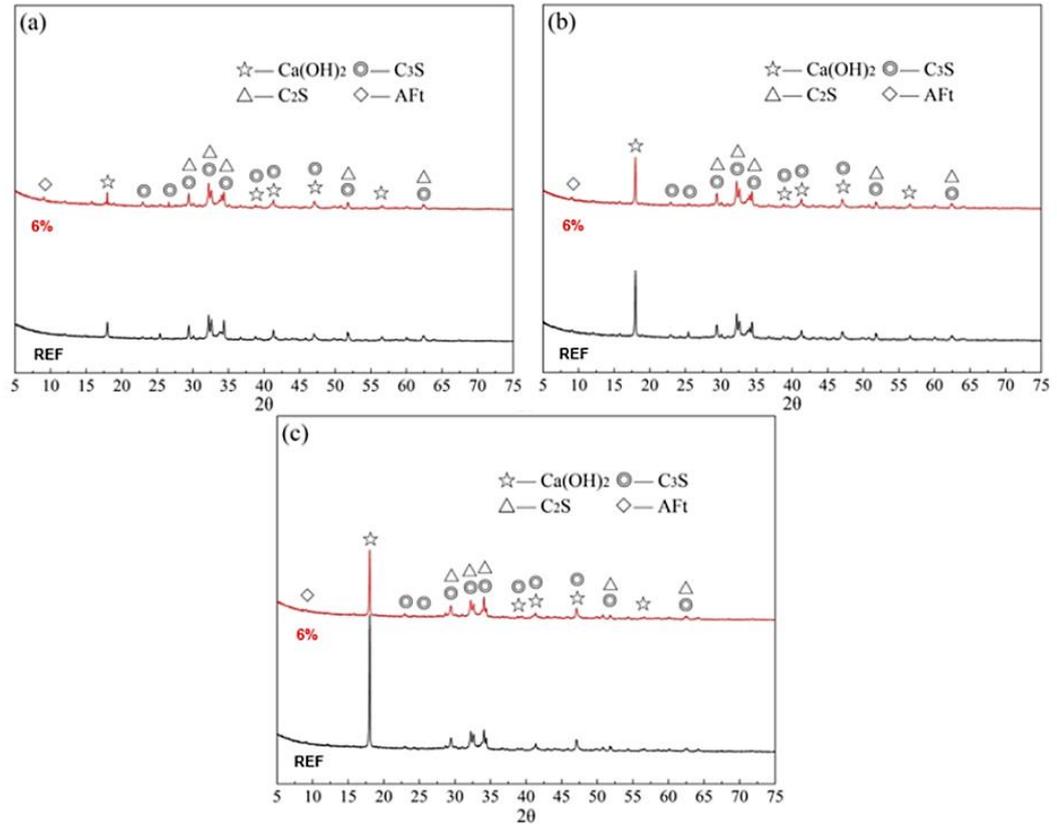


Figura 3.15. DRX das pastas REF e pasta com substituição de 6% de nanosílica. (a) 1 dia de cura; (b) 3 dias de cura; (c) 7 dias de cura. Adaptado de Bu *et al.* (2018).

O conteúdo de Ca(OH)_2 é considerado um bom indicador do grau de hidratação do cimento. Portanto, a diminuição do hidróxido de cálcio observado na pasta com substituição de 6% indica a aceleração do processo de hidratação na pasta de cimento modificada com a nanosílica. A diminuição de C_3S e C_2S na pasta com 6% de substituição também é indicativo da maior hidratação (Bu *et al.*, 2018).

Por meio das imagens MEV na Figura 3.16, é possível observar que após 7 dias de cura, as pastas com 6% de nanosílica têm uma estrutura mais homogênea e compacta, com menos vazios comparado à pasta referência. A nanosílica promove uma distribuição mais eficiente dos produtos de hidratação, melhorando a densidade da pasta e, conseqüentemente, sua resistência à compressão (Bu *et al.*, 2018).

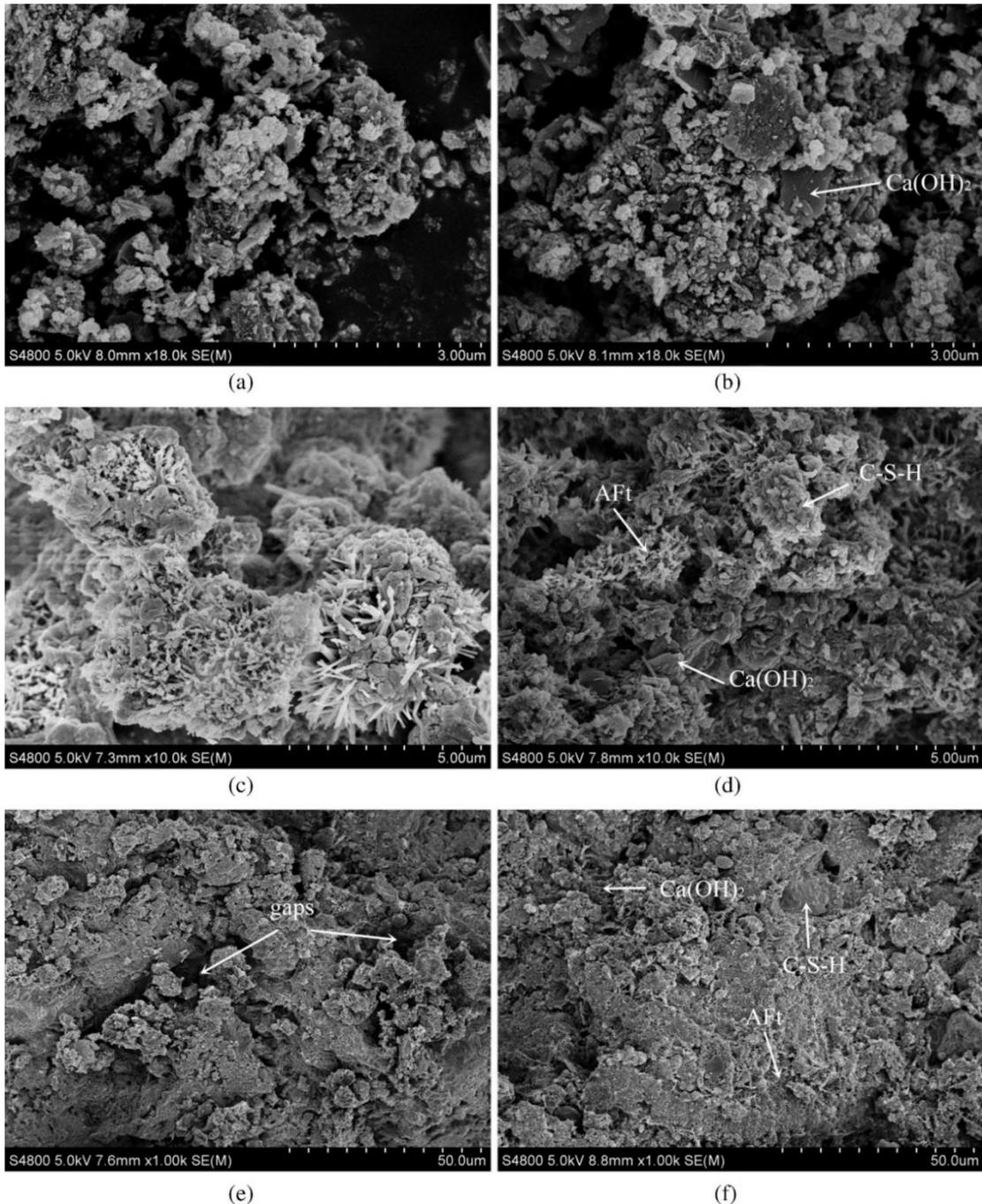


Figura 3.16. Imagens MEV das pastas de cimento. (a) REF por 1 dia; (b) 6% de nanosílica por 1 dia; (c) REF por 3 dias; (d) 6% de nanosílica por 3 dias; (e) REF por 7 dias; (f) 6% de nanosílica por 7 dias. Bu *et al.* (2018).

Como já visto anteriormente, a nanosílica apresenta uma alta reatividade, podendo acelerar a hidratação do cimento para produzir mais C-S-H. Esse aumento na produção de C-S-H contribui para o preenchimento dos poros da matriz cimentícia, promovendo uma microestrutura mais densa e compacta e assim melhorar a durabilidade da pasta de cimento (Bu *et al.*, 2018).

3.3. Poços para injeção de CO₂

A perfuração de poços ocorre com uma broca rotativa. A broca se localiza na extremidade da estrutura e possui uma mecânica de corte que varia de acordo com a natureza da formação rochosa a ser perfurada (Thomas, 2001). Na perfuração rotativa os fragmentos das rochas resultantes são continuamente removidos do poço através do uso de um fluido de perfuração (bentonita). Esse fluido é bombeado ao longo da coluna de perfuração, transportando os fragmentos de rocha à superfície e desempenha funções de resfriamento, lubrificação e prevenção de desmoronamentos do poço (Thomas, 2001; Lécolier *et al.*, 2007; Méducin *et al.*, 2001).

A construção de um poço é realizada em várias etapas, cada uma consistindo em uma perfuração de diâmetro menor que a anterior. Após a perfuração do poço, a broca é retirada e substituída por um tubo de revestimento de aço. Essa operação é realizada com o furo cheio de fluido de perfuração, garantindo a sustentação da formação rochosa e evitando desmoronamentos das paredes antes da conclusão do processo de cimentação. Com o tubo de revestimento no lugar, a pasta de cimento fresca é bombeada para dentro do tubo até o fundo do poço. Em seguida, o cimento flui para cima através do espaço entre o revestimento e a parede do poço formando a bainha (Lécolier *et al.*, 2007; Méducin *et al.*, 2001; Thomas, 2001).

A qualidade da cimentação desempenha um papel crítico porque impacta ainda mais se for necessário operações corretivas, afetando o custo geral das operações de perfuração e até mesmo de produção. Segundo Nelson e Guillot (2006), um poço sem uma boa cimentação nunca poderia atingir seu potencial total de produção. Portanto, para obter o rendimento máximo do poço, é necessário estruturas de alta resistência e durabilidade para garantir a integridade em longo prazo. Ao final das atividades no poço, por razões econômicas ou outras, ele deve ser selado permanentemente (procedimento conhecido como tamponamento) para prevenir vazamentos de fluidos da formação para a superfície e evitar acidentes (Thomas, 2001; Lécolier *et al.*, 2007). Esse procedimento é realizado com a utilização de plugues de cimento. No caso do armazenamento de CO₂, a qualidade do tamponamento é crucial, pois deve impedir que o CO₂ injetado escape para a atmosfera, garantindo seu confinamento por um longo período (Lécolier *et al.*, 2007).

A presença de falhas na região cimentada, durante ou após o período de injeção, pode criar caminhos preferenciais para a migração do dióxido de carbono para a superfície (Duguid, 2005). O vazamento de CO₂ e de outros fluidos pode ocorrer de várias maneiras através do poço, sendo que as principais formas estão exemplificadas na Figura 3.17. As possíveis formas de vazamentos na região do poço são: a) entre o revestimento e a pasta de cimento; b) entre o tampão de cimento e o revestimento; c) através do espaço poroso do cimento como resultado da degradação do cimento; d) através do revestimento como resultado da corrosão; e) através de fraturas no cimento; e f) entre o cimento e a formação rochosa (Gasda, Bachu e Celia, 2004).

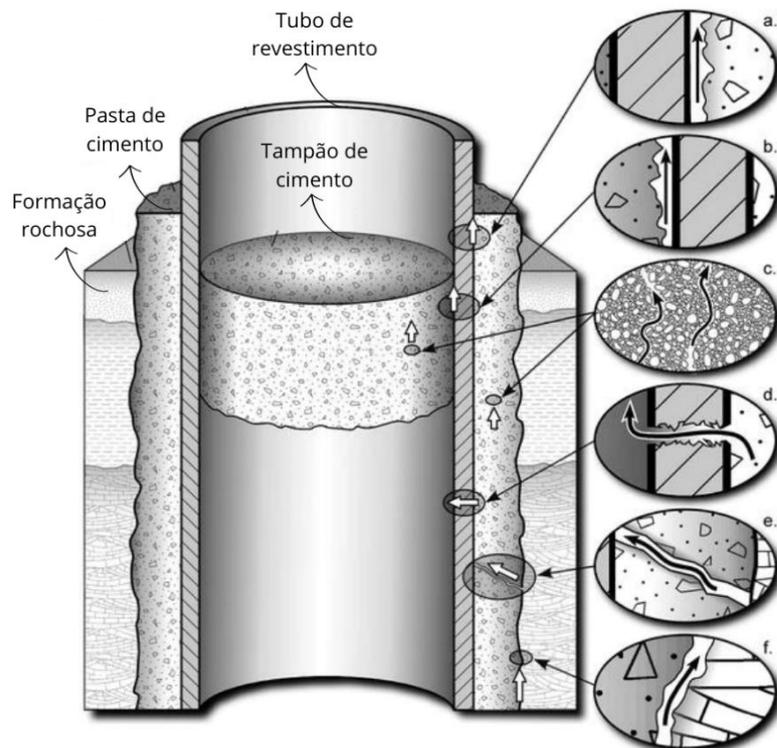


Figura 3.17. Representação de possíveis vias de vazamentos em um poço. Adaptado de Gasda, Bachu e Celia (2004).

A região do poço é considerada uma das mais vulneráveis a possíveis vazamentos. Se o CO₂ escapar da formação onde foi injetado e alcançar a atmosfera, os benefícios da mitigação do CO₂ serão significativamente reduzidos (Gasda, Bachu e Celia, 2004). A integridade a longo prazo de um poço em ambientes ricos em CO₂ está diretamente relacionada às propriedades dos materiais usados em sua

construção, às condições do reservatório, à pressão de injeção do CO₂, à pressão da formação e aos gradientes geotérmicos ao longo de toda a perfuração (Crow *et al.*, 2009). Portanto, é essencial garantir a integridade dos materiais utilizados na construção dos poços, tanto durante a fase de injeção quanto posteriormente para o armazenamento do CO₂.

3.4. Captura e Armazenamento de Carbono (CCS)

A captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage – CCS*) é uma tecnologia que se refere ao armazenamento seguro e permanente de CO₂ em formações geológicas profundas, especialmente em reservatórios esgotados de petróleo e gás e aquíferos salinos profundos. A experiência foi adquirida com a injeção e armazenamento de CO₂ proveniente de muitos projetos existentes de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*), bem como de projetos que realizam a injeção de CO₂ em aquíferos salinos como por exemplo o projeto Sleipner (Benson *et al.*, 2005). A CCS possui um potencial significativo para armazenar grandes volumes de dióxido de carbono (CO₂) em formações geológicas por longos períodos, até mesmo por milhões de anos (Ketzer *et al.*, 2016). Juntamente com outras medidas como a adoção de energias renováveis, a busca de uma eficiência energética, conservação dos ecossistemas naturais, a CCS desempenha um papel importante para reduzir os impactos causados pelas atividades humanas sobre o clima global.

A CCS opera por meio de um processo integrado que compreende três etapas básicas, a captura, o transporte e por fim o seu armazenamento. A Figura 3.18 demonstra as três etapas básicas elencadas pelo Instituto Global de Captura e Armazenamento de Carbono (*Global CCS Institute*). Durante a etapa de captura, o CO₂ é separado de outros gases produzidos em grandes instalações industriais, tais como siderúrgicas, fábricas de cimento, instalações petroquímicas, entre outras (Ketzer *et al.*, 2016; Global CCS Institute, 2022).

Depois de ser separado, o CO₂ é comprimido para transporte, ocorre o aumento da sua pressão para que se comporte como um líquido e então o transporte é realizado da fonte emissora até o local de armazenamento. Os oleodutos são o meio

de transporte mais comum para grandes quantidades de CO₂. No entanto, em algumas regiões do mundo, onde a infraestrutura de oleodutos é limitada ou inexistente, os navios-tanques podem ser uma alternativa viável para realizar o transporte (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2022).



Figura 3.18. Etapas do processo de captura e armazenamento de carbono. Adaptado de Global CCS Institute (2022).

O dióxido de carbono (CO₂) está presente na atmosfera em pequenas quantidades e exerce um papel fundamental no meio ambiente como elemento necessário para o ciclo de vida das plantas e dos animais. Durante o processo de fotossíntese, as plantas fazem a absorção do CO₂ e liberam o oxigênio. O CO₂ em sua forma gasosa é incolor, geralmente considerado inodoro e é mais denso que o ar. Embora seja um elemento que esteja presente no ar, no entanto em menor quantidade, altas concentrações de CO₂ podem ser perigosas (IPCC, 2005).

Em condições normais de temperatura e pressão, o dióxido de carbono é um gás. O seu estado físico se transforma com a variação da temperatura e da pressão, conforme pode ser observado no seu diagrama de fases mostrado na Figura 3.19. Em baixas temperaturas ele é sólido. Quando ocorre o aquecimento, se a pressão for menor que 0,52 MPa passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso. Entre as temperaturas intermediárias, -56,4 °C e 31,1°C (entre a temperatura do seu

ponto triplo e ponto crítico), o CO₂ pode se transformar de vapor para líquido pela sua compressão até a pressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido. (IPCC, 2005).

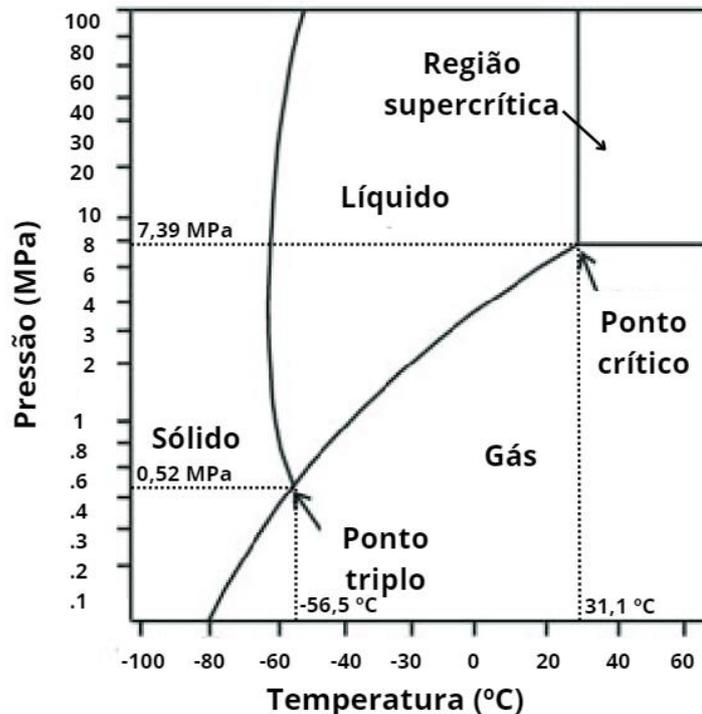


Figura 3.19. Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de Bachu (2002).

Em temperaturas superiores a 31,1°C e pressão superior a 7,39 MPa, o CO₂ estará em estado supercrítico. Nesse estado não pode ser feita a distinção entre líquido ou vapor, de tal modo que o CO₂ é um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua densidade pode aproximar ou mesmo exceder a da água no estado líquido. No estado supercrítico é um ponto importante do comportamento do CO₂ e é particularmente relevante para que ocorra seu armazenamento (IPCC, 2005).

A temperatura e a pressão de um reservatório variam de acordo com um gradiente médio de 30 °C/km e de 10 MPa/km, respectivamente. Dessa forma, o estado físico do CO₂ armazenado em formações geológicas dependerá da profundidade que o reservatório se encontra. A profundidade média dos reservatórios no mundo é de aproximadamente 1500 m e em torno de 80% destes estão em profundidades maiores que 800 m (Van der Meer, 2005). Em menores profundidades,

o CO₂ estará em estado gasoso, apresentando uma massa específica baixa e torna a operação economicamente inviável para o armazenamento de grandes quantidades (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Van der Meer, 2005).

As formações rochosas não são constituídas apenas por minerais. Em geral, as rochas reservatórios possuem uma alta porosidade e permeabilidade, são inundadas/preenchidas por água. Dessa forma, uma vez injetado o CO₂ em um reservatório, ele será dissolvido pela água de formação e a quantidade de CO₂ dissolvido na fase aquosa depende da temperatura, da pressão e da salinidade do meio. A dissolução do CO₂ no meio aquoso promove a formação do ácido carbônico (H₂CO₃), o qual se dissocia em íons H⁺ e bicarbonato (HCO₃⁻) reduzindo o pH do sistema, sendo que os íons bicarbonato podem ainda se dissociar, formando mais íons H⁺ e íons carbonato (CO₃²⁻) (IPCC, 2005; Kutchko *et al.*, 2007). As reações que ocorrem estão exemplificadas nas Equações 3.12 a 3.15.



A solubilidade do CO₂ na água aumenta com a pressão e diminui com a temperatura do meio. De acordo com as reações anteriores, a quantidade de CO₂ dissolvido na água de formação exerce grande influência no equilíbrio químico do sistema, alterando a concentração dos íons envolvidos no processo de dissolução e, conseqüentemente reduzindo o pH (Van der Meer, 2005).

A água de formação é a água que está presente em grandes volumes nos reservatórios de petróleo e gás, associada ao processo de geração desses hidrocarbonetos. Essa água, possui a presença de sais dissolvidos em sua composição, como o NaCl, CaCl₂, MgCl₂, entre outros (Dandekar, 2013). A solubilidade do CO₂ diminui com o aumento do percentual de salinidade, aumentando com a elevação da temperatura e pressão, este efeito está ilustrado Figura 3.20. Há

estudos indicando que um aumento de aproximadamente 30% na concentração de CaCl_2 reduz a solubilidade do CO_2 em um fator de 3 ou 4 (Aurora *et al.*, 2019).

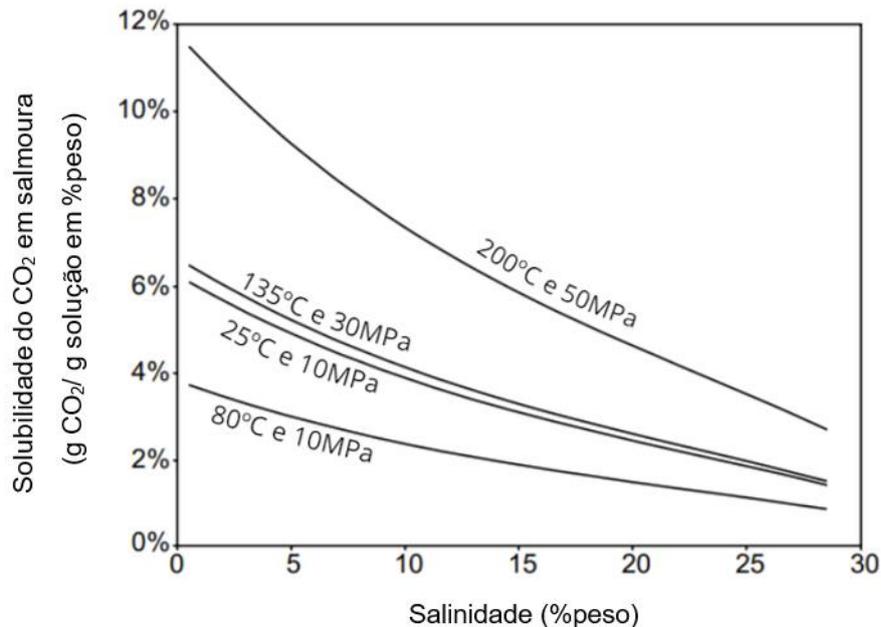


Figura 3.20. Solubilidade do CO_2 em solução salina. Adaptado de Bachu e Adams (2003).

A CCS é uma opção para reduzir as emissões provenientes de fontes de energia fóssil e de fontes industriais, mas deve possuir o armazenamento geológico disponível para uma implementação eficaz. Embora a técnica de captura e injeção de CO_2 seja amplamente empregada para a recuperação avançada de óleo e gás, seu uso é menos difundido em setores como energia e industrial, onde a redução de emissões deve ser prioridade. No relatório de síntese do IPCC (2023), a capacidade de armazenamento geológico é estimada na ordem de 1000 Gt CO_2 , superando as necessidades projetadas até 2100 para limitar o aquecimento global a 1,5°C. Ainda assim, a disponibilidade de armazenamento permanece como um obstáculo para que possa ser implementada de forma eficiente e econômica em diferentes regiões do mundo.

Atualmente, as taxas globais de implantação da CCS estão muito abaixo. Essas barreiras poderiam ser reduzidas com um maior apoio público, instrumentos políticos, e mais inovações tecnológicas. No relatório de síntese do IPCC (2023), também aponta que a limitação do aquecimento global causado pelo homem requer a queda

das emissões acumuladas de CO₂, e assim alcançar emissões líquidas zero ou emissões líquidas negativas. A mitigação rápida e a implementação de ações para redução das emissões reduziram as perdas e os danos projetados para os seres humanos e ecossistemas.

3.5. Degradação da pasta de cimento para poços de petróleo com a presença de CO₂

A carbonatação é um processo lento causado por reações químicas entre os produtos da hidratação do cimento e componentes como o CO₂, que está presente na atmosfera. Esse processo leva à formação de ácido carbônico (H₂CO₃). Quando o ácido carbônico reage com a pasta de cimento hidratada, ele produz carbonato de cálcio (CaCO₃) e água, resultando na carbonatação. Como resultado dessa reação, ocorre a redução do PH, de valores ideais entre 12,6 e 13,5 para próximo de 8,5. A alcalinidade material cimentício é reduzida devido a esta reação (Shah *et al.*, 2018).

Nos estudos realizados por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) e Kutchko *et al.* (2007), os autores descreveram o processo de degradação da pasta de cimento na presença de CO₂ supercrítico dissolvido em água. Foi evidenciado que a degradação da pasta de cimento Portland promoveu alterações nas propriedades físicas, como o aumento da porosidade e diminuição dos valores de resistência mecânica, o que pode comprometer a integridade estrutural. Este processo pode ocorrer de forma acelerada quando a pasta de cimento se encontra na presença de um meio aquoso ácido, sob condições elevadas de temperatura e pressão (Barlet-Gouédard, 2006, 2007; Duguid, 2009; Kutchko, 2007; Lécolier *et al.*, 2007; Vecchia, 2009). O CO₂ é solúvel em água, o que o torna prejudicial para os produtos formados durante a hidratação do cimento Portland (Costa *et al.*, 2019).

Quando em presença de CO₂, o processo de degradação da pasta de cimento ocorre em duas etapas. A primeira etapa do processo de degradação da pasta de cimento em presença de CO₂ consiste na carbonatação. Nessa etapa, o CO₂ dissolvido na água de formação reage com o Ca(OH)₂ e com o C-S-H presentes na pasta de cimento. Esta reação dissolve esses compostos, resultando em uma região

com porosidade alta e propriedades mecânicas inferiores (zona de dissolução, Figura 3.21). Após essa etapa, os íons de cálcio reagem com o CO_2 dissolvido em água, e nos poros da pasta de cimento ocorre a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3). Isso resulta em um material com baixa porosidade, alta dureza e boas propriedades mecânicas (região carbonatada, Figura 3.21). As reações químicas envolvidas nesta etapa são apresentadas nas Equações 3.16 a 3.19 (Barlet-Gouédert *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007, 2008).

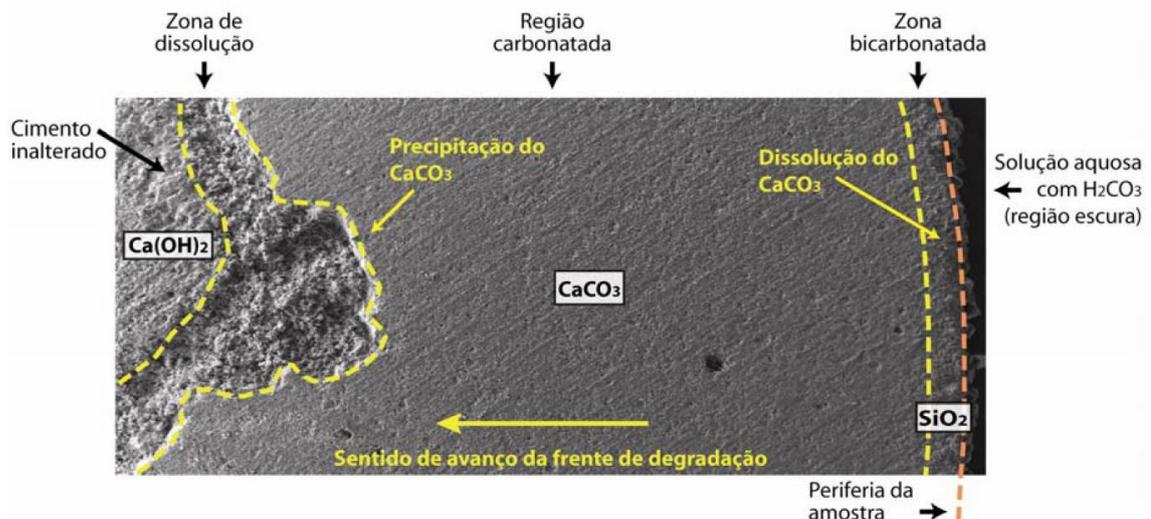
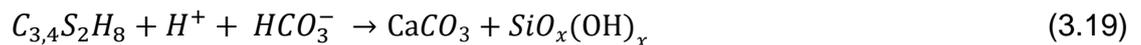
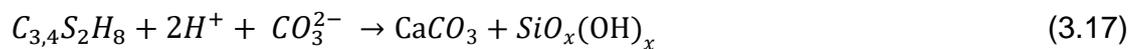
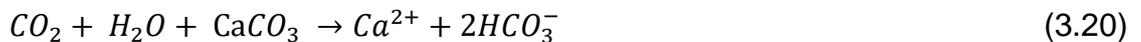


Figura 3.21. Degradação da pasta de cimento quando expostas a meios ricos CO_2 supercrítico por 56 dias. Dalla Vecchia (2009).

De acordo Duguid e Scherer (2010), a carbonatação não ocorre simultaneamente em todas as fases do cimento, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reage primeiro, seguido pelo C-S-H. Quando a pasta de cimento entra em contato com a solução, o pH tende a valores próximos de 12. Conforme o CO_2 se dissolve, o pH da solução diminui. Quando o pH cai abaixo de 10,5, o íon carbonato (CO_3^{2-}) se torna a espécie dominante, o que faz com que o carbonato de cálcio (CaCO_3) se torne estável e

precipite nos poros da pasta de cimento em diferentes morfologias, como calcita, aragonita e vaterita. Contudo, essa etapa apresenta aspectos positivos. Se as reações de degradação parassem nesse ponto, não representariam uma preocupação, pois o CaCO_3 é menos solúvel que o Ca(OH)_2 . Isso cria uma barreira contra o ataque ácido e reduz a permeabilidade da pasta de cimento.

Conforme o Ca(OH)_2 e outras fases alcalinas são consumidas, o pH da solução dos poros diminui, iniciando a dissolução do CaCO_3 previamente precipitado. Esta é a segunda etapa do processo de degradação da pasta de cimento, conhecida como bicarbonatação. Este processo ocorre na região onde a pasta de cimento está em contato direto com o meio saturado com CO_2 . Como resultado da etapa de bicarbonatação, forma-se uma região composta basicamente por sílica gel amorfa. Esta região apresenta alta porosidade, baixa dureza e propriedades mecânicas inferiores, criando um caminho preferencial para a migração do CO_2 . As reações químicas envolvidas na etapa da bicarbonatação da pasta de cimento são representadas pelas Equações 3.20 a 3.22.



A degradação da pasta de cimento tem sido observada principalmente em poços utilizados para injeção de CO_2 durante operações de EOR (Carey *et al.*, 2007; Duguid *et al.*, 2014). No estudo de Carey *et al.* (2007) foram analisados testemunhos retirados de um poço da Unidade de Sacroc no Texas, EUA. Este poço, perfurado em 1950 com uma profundidade de 2131 metros para exploração de petróleo, tem sido exposto ao CO_2 desde 1972 para recuperação avançada de óleo. O cimento utilizado na cimentação do poço foi equivalente ao API classe A. As amostras analisadas foram coletadas a aproximadamente 2000 metros de profundidade, na região da rocha selo, e revelaram que a pasta de cimento, após mais de 35 anos, sofreu degradação em locais críticos, especialmente nas interfaces cimento/tubo de revestimento e cimento/rocha. Segundo os autores, a degradação na interface cimento/tubo de

revestimento não foi tão intensa, ocorrendo principalmente uma carbonatação de uma camada de 1 a 3 mm. No entanto, na interface cimento/rocha, uma grande quantidade de material amorfo foi observada, indicando uma degradação significativa com a formação de uma camada de cor alaranjada, variando entre 1 e 10 mm de espessura. A Figura 3.22 apresenta um dos testemunhos extraídos do poço, onde podem ser observados o tubo de revestimento, o cimento, a rocha selo e as camadas degradadas nas interfaces.



Figura 3.22. Degradação de Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA. Adaptado de Carey *et al.* (2007).

Duguid *et al.* (2014) estudaram a integridade de um poço de 68 anos com o objetivo de avaliar os riscos de vazamento relacionados ao seu uso para injeção de CO₂. O poço de produção, localizado no campo de Cranfield na região da Costa do Golfo, EUA, foi concluído em 1945 e tamponado e abandonado em 1969. Em 2008, o poço foi reaberto e recompletado para estudos de injeção de CO₂ visando recuperação avançada de óleo (EOR) e armazenamento geológico de carbono (CCS). Os testemunhos retirados do poço são mostrados na Figura 3.23, onde é possível observar que a pasta de cimento estava desconsolidada (imagens A e C). Este poço é o mais antigo conhecido a ter entrado em contato com CO₂, embora o período de exposição ao CO₂ não seja o mais prolongado.

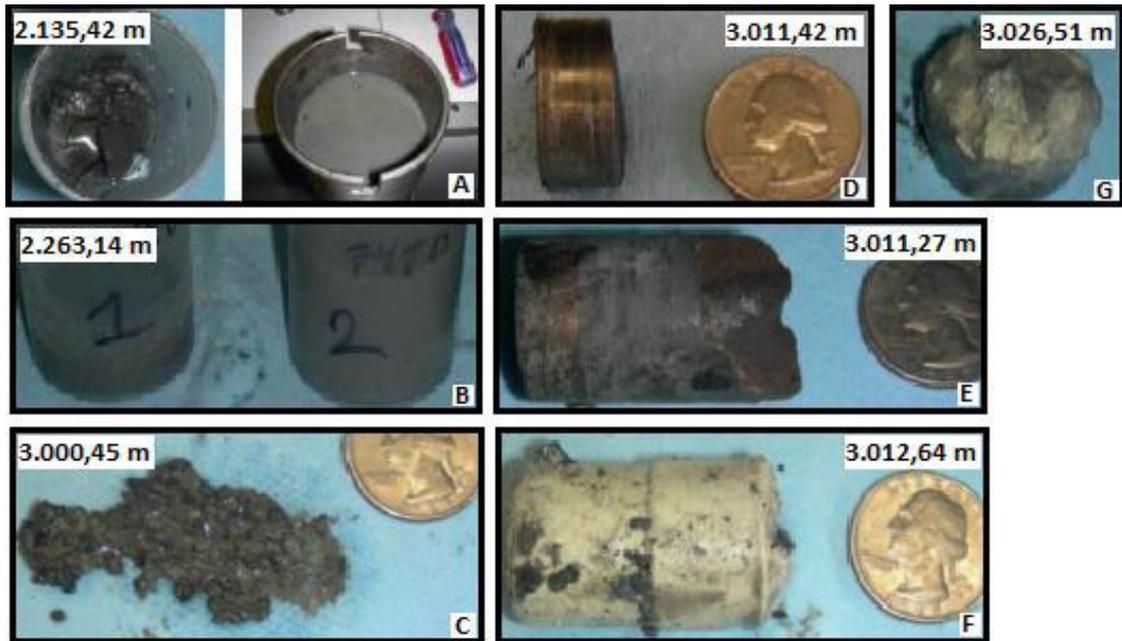


Figura 3.23. Testemunhos retirados do campo de Cranfield (EUA) (a), (b) e (f) núcleo totalmente carbonatado (macio); (g) núcleo carbonatado parcialmente (entre macio e rígido); (c), (d) e (e) núcleo totalmente carbonatado (duro). Adaptado de Duguid *et al.* (2014).

Além dos estudos de Carey *et al.* (2007) e Duguid *et al.* (2014), poços expostos ao CO₂ no campo de Weyburn, no Canadá (Hawkes e Gardner, 2013), e no Colorado (Crow *et al.*, 2009) também foram analisados. Esses estudos reconhecem que a pasta de cimento interagiu com o CO₂, nos poços de produção ou nos de injeção de CO₂ no reservatório. No entanto, em nenhum desses estudos foi observado um avanço da carbonatação a ponto de o C-S-H ou o Ca(OH)₂ terem sido completamente consumidos.

Em ensaios laboratoriais, o mesmo comportamento é observado e a carbonatação ocorre predominantemente na superfície da pasta de cimento, que está em contato direto com o meio ácido. Esse processo pode levar a uma redução na resistência à compressão do material. Diversos estudos investigaram esses efeitos e forneceram evidências sobre a degradação da resistência do cimento devido à carbonatação na presença de ambientes ácidos (Duguid *et al.*, 2005; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Kutcho *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Moraes, 2012; Ledesma *et al.*, 2020; Batista *et al.*, 2021, Schemmer *et al.*, 2023).

Alguns autores destacam que a difusão nos poros da pasta de cimento é um dos fatores fundamentais para o controle da degradação (Barlet-Gouédard, 2006;

Duguid e Scherer, 2010; Laudet *et al.*, 2011). A equação que mais se aproxima com os resultados experimentais é a simplificação da segunda Lei de Fick, que relaciona a profundidade carbonatada com o tempo e o coeficiente de difusão (Equação 3.23). O avanço da frente de degradação é considerado unidimensional.

$$x = \sqrt{D \times t} \quad (3.23)$$

onde:

x é a profundidade carbonatada (m);

D é o coeficiente de difusão (m².s⁻¹);

t é o tempo (s).

Em função das profundidades da frente de carbonatação na pasta de cimento, os coeficientes de difusão (D) foram calculados em alguns trabalhos. No estudo de Barlet-Gouédard (2006), o coeficiente foi de 1,34x10⁻¹¹ m²/s. No estudo de Laudet *et al.* (2001), o coeficiente foi de 3,00x10⁻¹² m²/s. Os dois experimentos foram realizados com água, temperatura de 90°C, mas com pressões diferentes, sendo 28 MPa pra o primeiro e 8 MPa para o segundo. No estudo de Duguid e Scherer (2010), o coeficiente encontrado foi de 1,01x10⁻¹² m²/s, contudo foi utilizado solução salina 0,5M NaCl, temperatura de 25°C e pressão atmosférica. Verifica-se uma diferença entre os coeficientes, variando até uma ordem de magnitude. Essas diferenças podem ser atribuídas as diferenças nos procedimentos experimentais utilizados por cada um, como processo de cura, temperatura e pressão dos ensaios, condições estáticas ou fluxo de fluido, ou mesmo a abertura do reator para retirada de amostras em determinados tempos, interrompendo o processo de degradação e, conseqüentemente, alterando as concentrações iniciais e renovando o fluido, como no caso de Laudet *et al.* (2011).

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

modificar algumas propriedades mecânicas da pasta de cimento, podendo levar à perda da integridade estrutural da bainha (Abid *et al.*, 2015; Lécolier *et al.*, 2007).

Barlet-Gouedard *et al.* (2007) observaram em seus experimentos que o processo de degradação da pasta de cimento ocorre de maneira acelerada, conforme pode ser observado na Figura 3.24. Outros pesquisadores observaram um comportamento semelhante do processo de degradação com a presença de CO₂ e água, mesmo com condições de cura diferentes da pasta de cimento, bem como em diferentes condições de degradação (Duguid *et al.*, 2005; Kutchko *et al.*, 2007; Laudet *et al.*, 2011; Moraes, 2012; Vecchia, 2009).

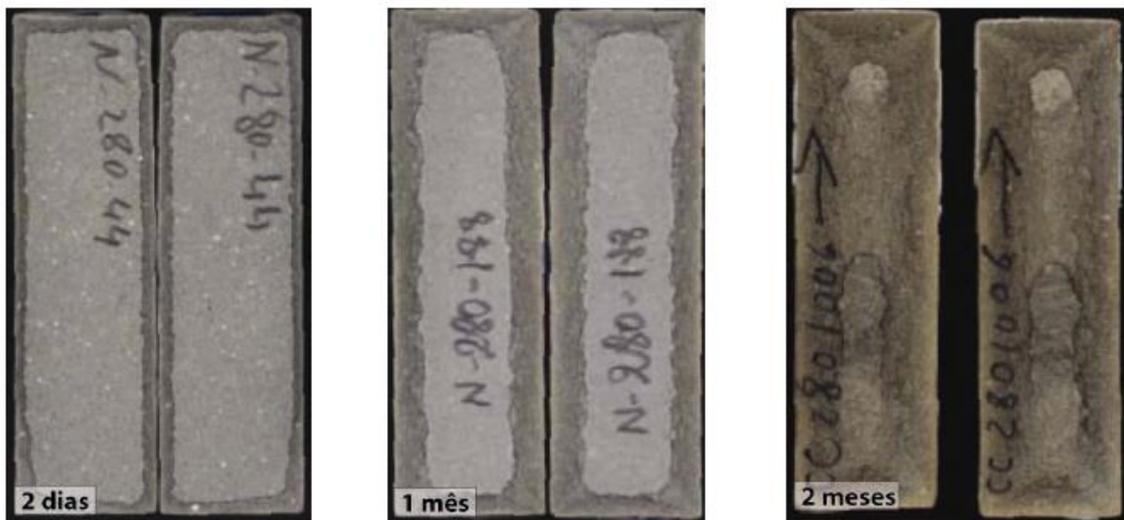


Figura 3.24. Corte transversal de amostras de cimento degradadas por CO₂ supercrítico. Adaptado Barlet-Gouédard *et al.* (2006).

Embora tenham observado um comportamento semelhante quanto ao mecanismo de degradação, a taxa de degradação foi bem mais lenta para experimentos realizados em presença de solução salina. No estudo realizado por Barlet-Gouédard *et al.* (2009), foram realizadas comparações de exposição utilizando o cimento Classe G a 90°C e 28 MPa em água saturada com CO₂ e em solução salina (4M NaCl) saturada com CO₂ por dois dias. Eles observaram uma diferença de 10 vezes na profundidade da camada alterada quimicamente em função da presença ou ausência de NaCl, conforme pode ser observado na Figura 3.25. Esta diferença foi atribuída ao menor teor de CO₂ dissolvido na solução com presença de NaCl. Os resultados indicam que a cinética de degradação é acelerada quando se utiliza água

pura. A solubilidade do CO₂ é de 1,3 mol/kg em água e 0,6 mol/kg na salmoura com concentração de 4 mol/L.

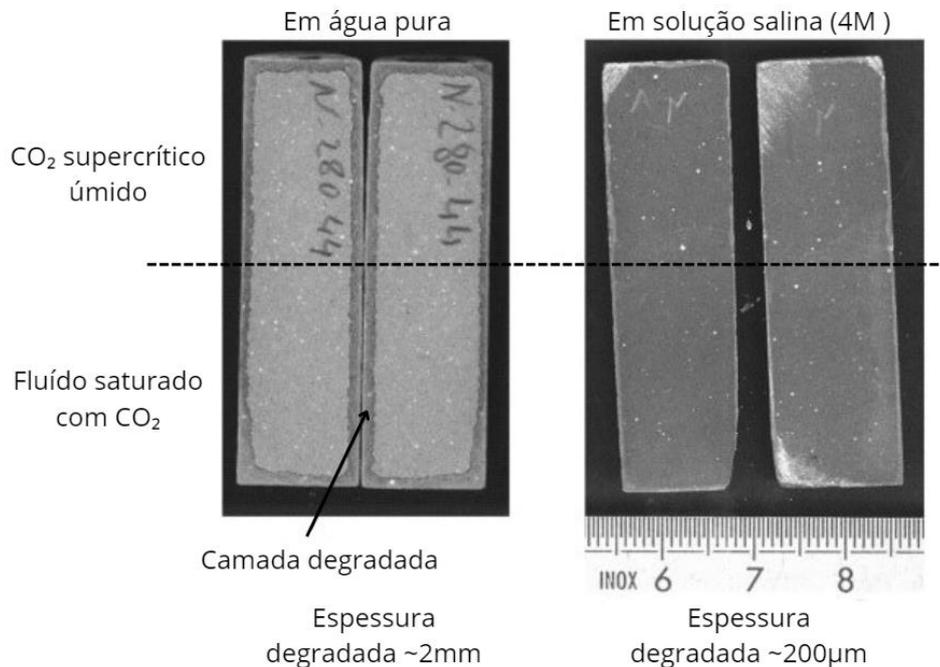


Figura 3.25. Corte transversal de amostras de cimento classe G para duas exposições distintas realizadas durante 2 dias a 90 °C e 28 MPa. Adaptado Barlet-Gouédard *et al.* (2009).

3.5.1. Degradação de pastas de cimento com adição de nanopartículas

As nanopartículas são materiais com dimensões na faixa de 1-100 nm (Fakoya e Shah, 2017). Devido às recentes inovações em nanotecnologia, o emprego de nanopartículas para modificação de pastas de cimento tem gerado grande interesse de pesquisadores da área para controlar o comportamento do material e fornecer outras funcionalidades, que podem ser ajustadas para promover melhorias nas propriedades e garantir uma maior durabilidade frente à degradação por CO₂ (Patil e Deshpande, 2012; Santra, Boul e Pang, 2012; Pang, Boul e Jimenez, 2014; Soltanian *et al.*, 2015; Fakoya e Shah, 2017).

No estudo de Jeong, Youm e Yun (2018), 2% em peso de cimento classe G foi substituído por nanossílica coloidal com tamanho de partícula de 5 nm. Foram realizados dois tipos diferentes de cura: atmosférica (S) e temperatura de 20 °C e a cura em autoclave (H), com pressão de 10 MPa e 40 °C e a relação a/c 0,38. A

resistência à compressão foi verificada nas idades de 7 e 28 dias, conforme mostrado na Figura 3.26. Concluiu-se que a cura em autoclave teve um efeito mais significativo aos 7 dias, acelerando as reações de hidratação.

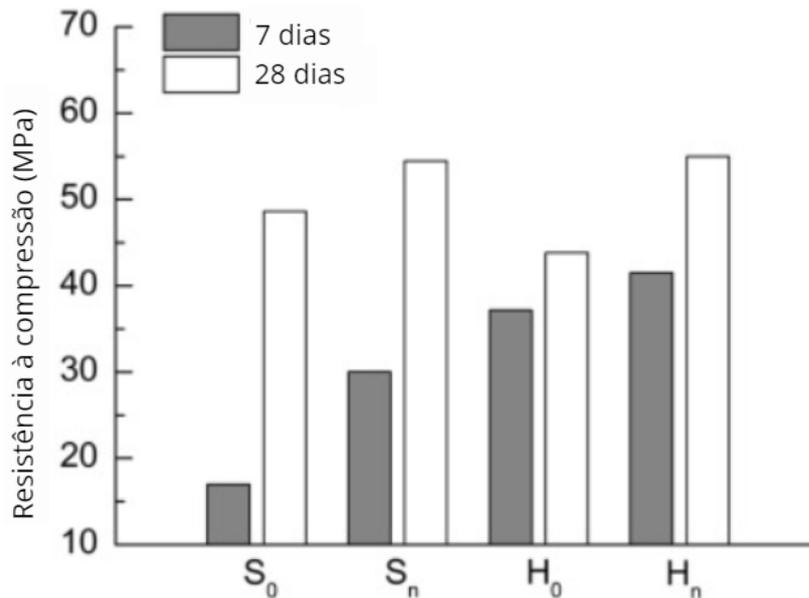


Figura 3.26. Resistência à compressão das pastas de cimento com adição de n-SiO₂ onde S é a cura atmosférica e H é a cura em autoclave. Adaptado de Jeong, Youm e Yun (2018).

Os testes de degradação da pasta na presença de CO₂ foram realizados após a cura de 28 dias. Esses testes ocorreram na presença de 1M de NaCl, sob pressão de 10 MPa e temperatura de 40 °C, nas idades de 2, 9, 31 e 62 dias. A Figura 3.27 mostra os corpos de prova após os ensaios de degradação. A coloração alaranjada dos corpos de prova com a presença de n-SiO₂ foi atribuída à precipitação do Fe³⁺ dos produtos de hidratação. Em relação à profundidade carbonatada, foi constatado que a cura em autoclave com a adição de n-SiO₂ resultou em uma menor profundidade devido à alta densidade do C-S-H e ao aumento da polimerização do silicato, que conecta as camadas do C-S-H (Jeong, Youm e Yun, 2018).

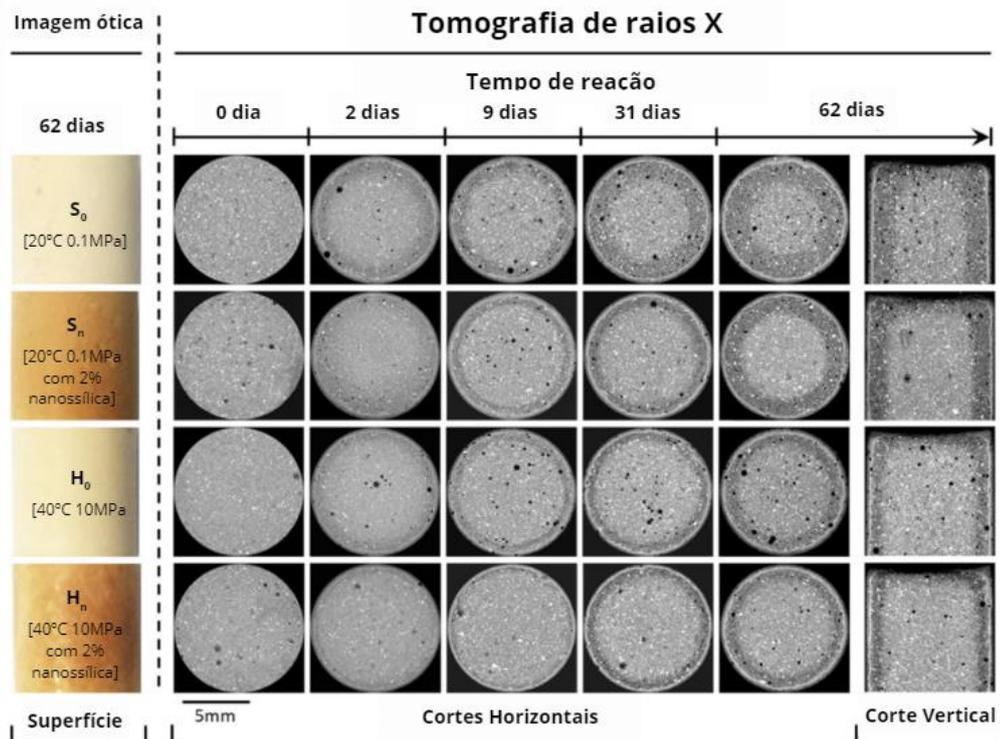


Figura 3.27. Microtomografia de pastas de cimento com n-SiO₂ após exposição à degradação por CO₂. Adaptado de Jeong, Youm e Yun (2018).

Mahmoud e Elkatatny (2019) testaram pasta de cimento classe G com uma relação água-cimento de 0,44 e adição de 1% em peso de nanoargila montmorilonita, modificada organicamente por troca de cátion para torná-la hidrofóbica. As amostras foram curadas sob pressão de 10 MPa, a uma temperatura de 95 °C, durante 24 horas, utilizando uma solução de 0,5 M de NaCl. Os ensaios de degradação ocorreram nas mesmas condições de cura, mas foram realizados nas idades de 5, 10, 20 e 30 dias.

Após os testes de degradação, a resistência à compressão foi realizada e em todas as idades houve aumento na resistência com a adição da nanoargila, como é possível verificar na Figura 3.28. O maior aumento observado foi na idade de 30 dias, quando o cimento padrão resistiu à 32,85 MPa e a pasta com a nanoargila, 63,58 MPa, sendo 93,5% superior. A permeabilidade da pasta também foi analisada e aumentou com o tempo na pasta referência, mas a adição de nanoargila contribuiu para redução em todas as idades. Na idade de 30 dias, a permeabilidade reduziu aproximadamente 51,67% com a utilização da nanoargila. Esse resultado foi atribuído ao efeito fíler das nanopartículas, preenchendo os vazios entre as partículas de cimento (Mahmoud e Elkatatny, 2019).

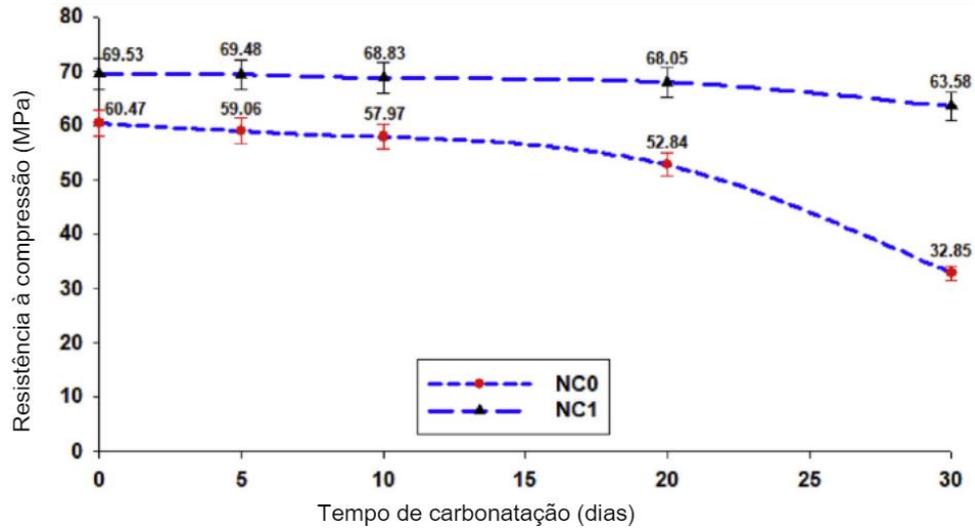


Figura 3.28. Resistência à compressão da pasta de cimento classe G com nanoargila. Adaptado de Mahmoud e Elkatatny (2019).

Para a profundidade da camada alterada quimicamente, na idade de 30 dias, a pasta de cimento padrão (NC0) apresentou 4,42 mm, enquanto a pasta com adição de nanoargila (NC1) apresentou 2,55 mm, conforme a Figura 3.29. Essa redução foi atribuída ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação pozolânica, formando uma maior quantidade de C-S-H, deixando a pasta mais densa (Mahmoud e Elkatatny, 2019).

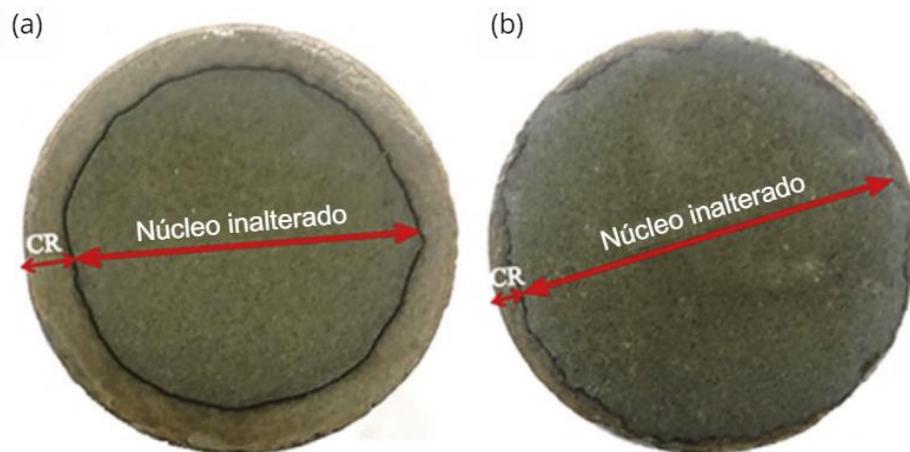


Figura 3.29. Micrografia óptica demonstrando a degradação da pasta de cimento classe G, (a) pasta padrão e (b) com nanoargila. Adaptado de Mahmoud e Elkatatny (2019).

Moraes e Costa (2022) também estudaram o efeito da substituição de 0,5, 1 e 2% de cimento classe G por nanopartículas de argila montmorilonita. As amostras

foram preparadas com uma relação água/sólido de 0,44 e curadas a 60 °C por 8 horas sob pressurização de 6 MPa de nitrogênio (N₂). Os autores avaliaram as alterações promovidas pelo nanomaterial em situações de CCS após 7, 21 e 56 dias de degradação em ambiente de CO₂ supercrítico úmido e água supersaturada com CO₂. A temperatura e pressão de ensaio foram de 90 °C e 15 MPa, respectivamente. Foi observado uma queda na trabalhabilidade das pastas de cimento à medida que o nanomaterial é adicionado. Após os ensaios de degradação, os autores observaram que maiores proporções de adição de nanomaterial promoveu aumento na camada degradada por CO₂, enquanto o teor de 0,5 % promoveu uma pequena queda. Além disso, o ambiente de água saturada com CO₂ mostrou-se mais agressivo do que o CO₂ supercrítico úmido. Mesmo após o processo de degradação, a presença da nanoargila manteve a resistência a compressão das pastas, melhorando sua integridade estrutural e contribuindo para a preservação da reserva alcalina da matriz cimentícia, ao reduzir a extensão da zona de dissolução da portlandita.

Batista *et al.* (2021), avaliaram a resistência química e as propriedades mecânicas do cimento classe G com adição de n-SiO₂ após exposição à água saturada de CO₂, simulando condições CCS. As amostras foram preparadas com uma relação água-sólido de 0,44 e curadas a 60 °C por 8 horas sob pressurização de 6 MPa de nitrogênio (N₂). Quatro pastas de cimento com diferentes quantidades de n-SiO₂ (0,5, 1, 1,5 e 3% em peso) e uma pasta de cimento padrão foram testadas com água saturada com CO₂ a 15 MPa e 90 °C por 7 e 56 dias. Por meio dos resultados obtidos, foi possível verificar que a adição da nanopartícula reduziu a trabalhabilidade das pastas, isso devido a n-SiO₂ ter um tamanho menor de partícula quando comparado com o cimento, aumentando a área superficial dos sólidos e a reatividade com moléculas de água para formar ligações químicas. Após a exposição ao meio com CO₂ durante 7 dias, o sistema de cimento 1,5% n-SiO₂ foi o mais eficaz para reduzir a degradação do CO₂, diminuindo a espessura alterada quimicamente para 2,63 mm quando comparado com o cimento padrão que foi de 3,06 mm. A quantidade de n-SiO₂ que deve ser adicionada ao cimento para ter o melhor desempenho variou com o tempo de exposição ao CO₂. O cimento n-SiO₂ com 1,5% apresentou menor profundidade de carbonatação no tempo de exposição inicial, enquanto o sistema de n-SiO₂ com 0,5% apresentou melhor desempenho em tempo de exposição longo. Após maior período de exposição ao CO₂, a quantidade de n-SiO₂ não teve grande

influência na resistência à compressão, e todos os sistemas de cimento com a nanopartícula tiveram um melhor desempenho que o cimento padrão em condições de alta pressão e alta temperatura.

No estudo de Schemmer *et al.* (2023), foi investigado o comportamento do cimento classe G com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,5 e 1,5% em peso) utilizando dois métodos dispersivos, através de ultrassom de ponteira, método sólido/líquido (UPS) e com moinho de bolas planetário, método sólido/sólido (PBM). As amostras foram preparadas com uma relação água/aglomerante de 0,44 e curadas a 60 °C por 24 horas sob pressurização de 6 MPa de nitrogênio (N₂). Em seguida, foram submetidas a condições CCS com temperatura de 90 °C e 15 MPa por 21 dias. O método de dispersão UPS foi mais eficiente que o método PBM. O teor de CH diminuiu e mais C-S-H foi observado nas amostras com $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados mostraram que o mecanismo de carbonatação foi o mesmo para todas as amostras, mas o método UPS melhorou a densificação da matriz. A nanopartícula reduziu a área da zona depleta de portlandita, ocorrendo uma transição mais suave entre a zona carbonatada e o núcleo inalterado. As amostras UPS exibiram uma relação Ca/Si mais baixa do que as amostras PBM, indicando que sólido/líquido (UPS) é um método dispersivo mais apropriado. Os melhores resultados tanto com relação a propriedades químicas e mecânicas foram obtidos pelo método UPS para 1,5% em peso.

A extensão da degradação da pasta de cimento em presença de CO₂ em meio salino é complexa, pois depende de muitos fatores que podem atuar em conjunto, além da temperatura e da pressão. Devido a isso, neste trabalho busca-se estudar o comportamento dos produtos de hidratação da pasta de cimento com a adição de nanopartículas de alumina em um ambiente salino onde serão avaliados quanto a sua integridade para aplicação em poços de armazenamento geológico de CO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo dedica-se a apresentação da metodologia, bem como a descrição dos materiais e dos equipamentos que foram utilizados para a realização dos ensaios, assim como as técnicas de caracterização. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LAMAT), situado na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

4.1. Materiais

4.1.1. Cimento classe G

O cimento Portland utilizado neste trabalho é a classe G, fornecido pela CSN Cimento Brasil S.A. Este cimento é especial para cimentação de poços petrolíferos e possui alta resistência a sulfatos-ARS ($C_3A \leq 3,0\%$). Suas características estão apresentadas no Anexo I.

4.1.2. Nanoalumina ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$)

A $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi adquirida da empresa Sigma Aldrich na forma de pó, apresentando a fase gama. De acordo com as especificações do fabricante, as partículas possuem tamanho menor que 50 nm (determinada por Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET) e área superficial específica maior que 40 m^2/g (determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller – BET).

4.2. Métodos para a preparação dos corpos de prova

4.2.1. Dispersão das nanopartículas de alumina

Neste trabalho, o método para fazer a dispersão da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi com o uso de um sonicador de ponteira. O volume de água necessário para a mistura juntamente com a nanopartícula foi homogeneizado com o sonicador com tempo de 1 minuto de aplicação e intervalo de 1 minuto para evitar o aquecimento da solução. O processo se repetiu por 3 vezes, sendo o mesmo método utilizado por Ledesma (2023). A preparação da pasta ocorreu imediatamente após a dispersão.

4.2.2. Preparação das pastas de cimento

Para preparar as pastas de cimento, foram adotadas as diretrizes estabelecidas na especificação 10A (2019) do Instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute* – API). De acordo com essa, a relação água/cimento (*a/c*) deve ser de 0,44. Para mistura, utilizou-se o mixer de rotação constante Model 7000, específico para mistura de pasta de cimento para poços de petróleo, conforme ilustrado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Mixer utilizado para a preparação da pasta de cimento. Própria autora (2024).

O processo para homogeneização da pasta ocorreu em duas etapas. Na primeira, toda a água necessária para a mistura foi adicionada no copo e o mixer foi configurado a uma rotação de 4.000 rpm por 15s para completa adição do cimento. Na segunda etapa, a velocidade de rotação do mixer foi aumentada para 12.000 rpm durante 35s para completar a homogeneização da pasta de cimento.

Nas pastas de cimento contendo a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, a primeira etapa do procedimento de preparação foi iniciada após a dispersão das nanopartículas com o sonicador de ponteira. Após essa etapa, a suspensão obtida foi utilizada na adição do cimento, e seguiu os mesmos procedimentos descritos para a homogeneização da pasta.

A metodologia empregada para o estudo seguiu o esquema apresentado na Figura 4.2, abrangendo desde a preparação das pastas de cimento até a caracterização.

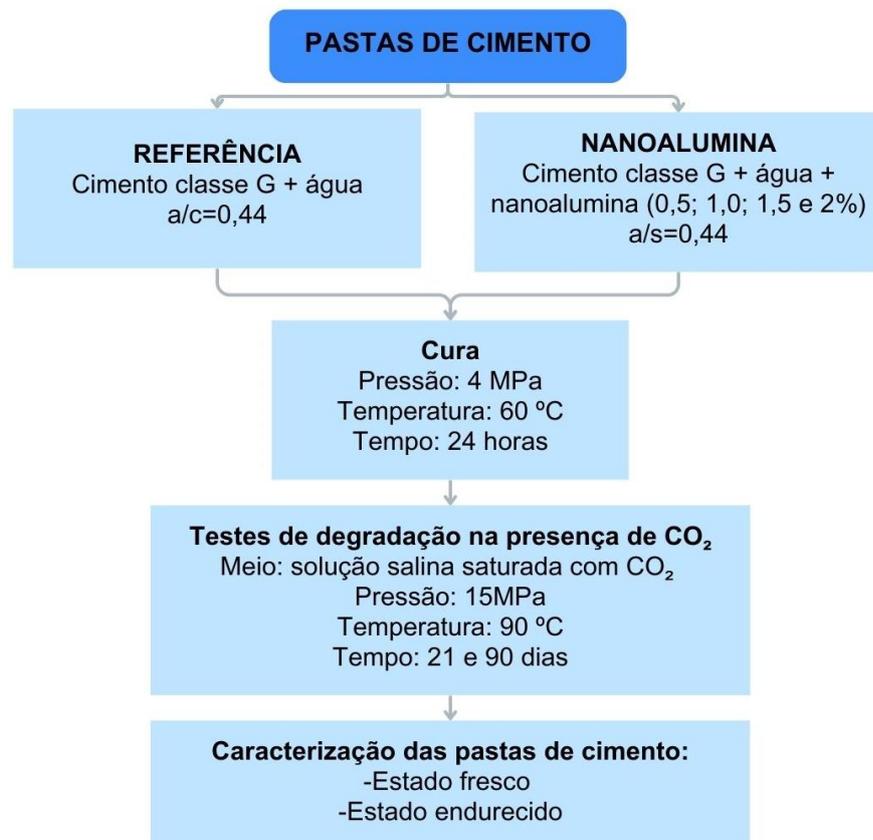


Figura 4.2. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados na preparação das pastas de cimento com e sem adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Própria autora (2024).

A Tabela 4.1 mostra a composição das pastas de cimento que foram estudadas, com teores de nanopartícula de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em substituição ao cimento. Os teores de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram selecionados para alcançar as melhores características, e usualmente é obtido com concentrações mais baixas de nanomateriais, geralmente em até 5% (Mahmoud e Elkatatny, 2019; Tang *et al.*, 2019; Mahmoud *et al.*, 2019; Maagi e Jun, 2020; Tariq, Murtaza e Mahmoud, 2020; Maagi, Pin e Jun, 2020; Piklowska, Ziaja e Kremieniewski, 2021; Dai *et. al.*, 2023; Yun *et al.*, 2023). Com teores elevados, há maior propensão das nanopartículas se aglomerarem devido à dificuldade de dispersão durante a mistura, podendo prejudicar o desempenho desejado do material.

Uma pasta padrão (REF) constituída exclusivamente de cimento e água foi produzida para estabelecer um comparativo. Essa pasta será uma referência importante, possibilitando uma análise do efeito que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ fornece nos compostos de hidratação e nas propriedades da pasta de cimento.

Tabela 4.1. Composição das pastas de cimento.

| Mistura | Cimento (g) | $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ (g) | Água (mL) |
|--------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------|
| REF | 600 | - | 264,0 |
| 0,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 597 | 3 | 262,7 |
| 1% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 594 | 6 | 261,4 |
| 1,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 591 | 9 | 260,0 |
| 2% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 588 | 12 | 258,7 |

4.2.3. Moldagem e cura das pastas de cimento

Os corpos de prova foram moldados em policloreto de vinila (PVC), conforme modelo representado na Figura 4.3a. Após a preparação da pasta de cimento, os moldes foram preenchidos em duas camadas. A primeira camada preenchida até a metade do molde, em seguida ocorreu o adensamento com 10 golpes utilizando uma haste metálica. O mesmo procedimento foi repetido para a segunda camada, adensando-a com 10 golpes, sem que estes ultrapassassem a primeira camada já adensada.

Os moldes foram fechados, colocados dentro de um vaso de pressão e imersos em água deionizada e temperatura de 60°C para que ocorra a sua cura. Em seguida, foi aplicada uma pressão de 4 MPa de dióxido de carbono (CO₂), mantendo essa condição por 24 horas. De acordo com Pang et al. (2013), estas condições de cura proporcionam alto nível de hidratação.

Finalizada a etapa de cura, os corpos de prova foram retirados dos moldes e submetidos ao corte, utilizando uma serra equipada com disco diamantado, modelo *IsoMet Low Precision Saw*, marca Buehler. Neste procedimento, parte do topo e da base dos corpos de prova são retirados (Figura 4.3b), visando obter as dimensões para atender as especificações da NBR 5739 (ABNT, 2018). Para o ensaio de resistência a compressão de corpos de prova cilíndricos, a dimensão (altura x diâmetro) especificada é de 2x1, sendo que neste trabalho utilizou-se corpos de prova com diâmetro de 21,6 mm e altura de 43,2 mm, conforme ilustra a Figura 4.3c.

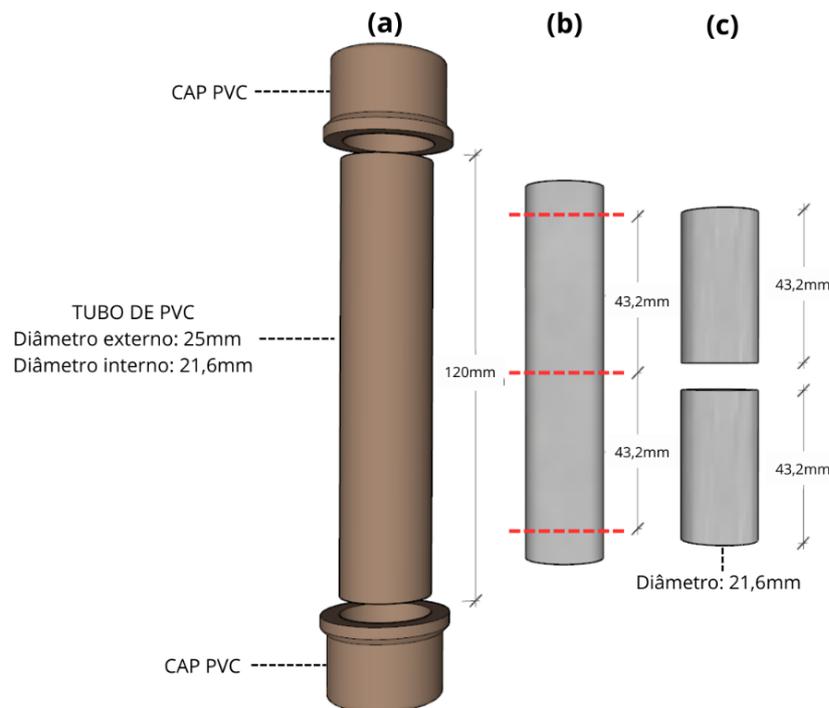


Figura 4.3. (a) Modelo e dimensões do molde utilizado para a confecção dos corpos de prova, (b) corpo de prova desmoldado, (c) corpo de prova com as dimensões finais. Própria autora (2024).

4.3. Testes de degradação em presença de CO₂

Os ensaios de degradação química foram realizados em reator de aço inoxidável (AISI 316) com capacidade de 1L de volume interno, sob pressão de 15 MPa, simulando um poço com profundidade de aproximadamente 1500m. Segundo Aydin, Karakurt e Aydiner (2010) e Van der Meer (2005), o gradiente de variação de pressão é de 10 MPa.km⁻¹. A temperatura para realização dos ensaios foi de 90°C, comum em outros estudos (Ledesma *et al.*, 2020, Batista *et. al*, 2021; Moraes e Costa, 2022; Schemmer *et al.*, 2023). A pressão e a temperatura utilizadas estão acima do ponto crítico do CO₂, assim, o CO₂ se comporta mais como um líquido denso do que como um gás, e, portanto, são apropriadas para o armazenamento geológico de carbono.

O processo para avaliar a degradação foi conduzido em condições de confinamento estático, o que significa que não houve reinjeção adicional de CO₂ ou mudanças no fluido durante o período, que são as condições mais representativas do armazenamento geológico depois de cessado o período de injeção do CO₂. Os ensaios tiveram duração de 21 e 90 dias para avaliar o processo de degradação das amostras. O período de 21 dias foi utilizado para fins de comparação com o trabalho de Schemmer *et al.* (2023), enquanto o período de 90 dias visa avaliar o comportamento da n-Al₂O₃ em períodos mais longos. Essa abordagem permite observar tanto o comportamento inicial quanto as possíveis mudanças na microestrutura, nos produtos da hidratação e nas propriedades mecânicas da pasta de cimento ao longo do tempo.

No reator foram colocados 5 corpos de prova e em seguida foi preenchido com a solução salina, essa solução é baseada na composição de uma água de formação de um campo de petróleo do pré sal brasileiro de elevada salinidade. A composição da solução está listada na Tabela 4.2. Para cada composição de pasta de cimento, um ensaio foi realizado.

Tabela 4.2. Composição química da solução salina preparada com 200mL de água deionizada.

| Sal reagente | Massa (g) | Íon | Concentração (mg/L) |
|--------------------------------------|-----------|------------------|---------------------|
| NaCl | 5,782 | Na ⁺ | 11.400 |
| KCl | 0,168 | K ⁺ | 442 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 0,054 | Ca ²⁺ | 74 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 0,120 | Mg ²⁺ | 72 |
| Cloreto total | - | Cl ⁻ | 18.280 |

Paralelamente, 3 corpos de prova foram imersos na solução salina a temperatura ambiente, em um recipiente fechado. Estes, com o propósito de realizar uma comparação com os corpos de prova expostos ao ataque químico pelo CO₂ no ensaio de resistência a compressão.

4.4. Técnicas para a caracterização das pastas de cimento

As técnicas de caracterização empregadas para a avaliação das alterações físicas, químicas e microestruturais da pasta de cimento são detalhadas a seguir.

4.4.1. Consistência das pastas de cimento com o Cone de Kantro

Para determinar a consistência utilizou-se um método proposto por Kantro (1980), também conhecido como *mini slump*, o qual consiste em um tronco de cone cujas dimensões são padronizadas com 60mm de altura, 40mm o diâmetro inferior e 20mm o diâmetro superior, posicionado sob um vidro plano, liso e nivelado. A pasta foi colocada no cone logo após a sua preparação e então o cone foi removido verticalmente. A leitura foi realizada após a completa estabilização da pasta e foram feitas seis medidas do diâmetro espalhado. O diâmetro de espalhamento está associado a trabalhabilidade da pasta de cimento.

4.4.2. Volume de poros pelo método de Brunauer Emmett-Teller (BET)

A análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi realizada para quantificar o volume total de poros nas pastas com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Antes da análise, as amostras foram cortadas em pequenos pedaços e secas em estufa a vácuo a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 dias para completa remoção da água. Em seguida, as amostras foram desgaseificadas com N_2 no equipamento FlowPrep 060 por 24 horas e analisadas no equipamento Tristar II Plus da Micromeritics, com gás N_2 , vareta de adição e banho de nitrogênio ($-195,85\text{ }^\circ\text{C}$).

4.4.3. Microtomografia de Raios X e Porosidade

A Microtomografia de raios X é uma análise de tomografia de alta resolução. A técnica é não destrutiva e é utilizada para produzir imagens de detalhe e possibilita criar visualizações 3D. A Microtomografia foi realizada com o objetivo de avaliar as diferenças na densidade das zonas alteradas quimicamente (zona bicarbonatada, zona carbonatada e zona de dissolução da portlandita) dos corpos de prova da pasta de cimento de referência e das pastas com $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para realizar a análise de MCT, foi utilizado o microtomógrafo da Bruker do IPR (Instituto de Pesquisas em Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS, modelo microCT SkyScan1173, com 130 kV, 61 mA e resolução de $12\text{ }\mu\text{m}$. Para obter e visualizar as imagens adquiridas, utilizou-se o software CTVox da Bruker e para a análise e quantificação da porosidade foi utilizado o software CTAn da Bruker.

As imagens obtidas por Microtomografia de raios X foram inseridas no software Autocad[®] e ajustadas para escala real. A partir dessas imagens, foram identificadas visualmente e desenhadas as regiões correspondentes a camada carbonatada e a zona de depleção de portlandita sobre as imagens em escala. A profundidade da camada carbonatada foi estimada com base na análise de três seções transversais por amostra – uma na região central e as outras duas 5mm acima e abaixo do centro – e os dados foram interpolados a partir de áreas conhecidas, possibilitando a estimativa da profundidade da camada de carbonatação das amostras. Para o cálculo

da área, foram aplicadas hachuras na região de interesse, e os valores foram extraídos utilizando as ferramentas de medição do próprio software de cada uma das três imagens e posteriormente calculada a média das três seções analisadas. O mesmo método de cálculo foi utilizado no estudo de Batista *et al.* (2021) e Schemmer *et al.* (2023).

4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite identificar ligações químicas e grupos funcionais. A FTIR foi realizada para observar deslocamentos nas vibrações de estiramento do -OH do CH, CO_3^{2-} do CaCO_3 e do Si-O do C-S-H, entre outros componentes das pastas de cimento. 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*, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia da PUCRS, usando o acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). A faixa do número de comprimento de onda foi definida de 4000 a 650 cm^{-1} com um total de 12 varreduras.

4.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi utilizada para estudar a decomposição térmica de materiais em função da temperatura e do tempo. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada para quantificar os produtos de hidratação da pasta de cimento, com foco no CH.

A determinação da quantidade de CH presente em cada uma das pastas hidratadas é realizada com base na curva termogravimétrica, especificamente na faixa de temperatura de 350-460 °C, correspondente a decomposição da portlandita

(Ramachandran *et al.*; 2002). Nesta faixa de temperatura, ocorre a seguinte reação, representada pela Equação 4.1.



Como um mol de H₂O é liberado para cada mol de CH, a quantidade de CH presente na amostra será calculada utilizando a Equação 4.2 (Bosque, 2012).

$$W_{CH}(\%) = \frac{M_{CH} \times a}{M_{H_2O}} \quad (4.2)$$

onde:

M_{CH} é a massa molar do CH;

M_{H₂O} é a massa molar de H₂O;

a é a % de perda de massa na região entre 350-460 °C.

Para a realização do ensaio, as amostras foram maceradas com almofariz e pilão. As análises foram conduzidas no equipamento STD 650 da TA *Instruments* do Laboratório de Materiais (LAMAT), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com gás N₂ e uma faixa de temperatura de 40 a 1000°C.

4.4.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – ²⁹Si e ²⁷Al de Estado Sólido

O princípio da ressonância magnética nuclear é o comportamento de certos núcleos atômicos em resposta a um campo magnético externo para obter informações

sobre a sua estrutura molecular. Com RMN de ^{29}Si se consegue distinguir as diversas contribuições devidas aos diferentes graus de conectividade dos tetraedros de Silício (SiO_4). A faixa de deslocamento químicos de ^{29}Si depende do grau de conectividade dos tetraedros e da natureza dos elementos substitucionais.

Do mesmo modo, o RMN de ^{27}Al é uma técnica para a identificação da incorporação do Al na estrutura do C-S-H, porém a sua quantificação é mais difícil. Essa técnica permite diferenciar a coordenação do Al, Al tetraédricos (IV) que se encontram entre 80-50 ppm, Al octaédrico (VI) situados entre 20 e 0 ppm, e Al pentaedro (V) distribuídos entre 50-20 ppm (Engelhardt e Michel, 1987).

A RMN no estado sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al foi realizada para obter informações sobre as fases hidratadas, tais como C-S-H e fases aluminatos após a adição da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, foi quantificado 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 4.3 e 4.4, respectivamente. Para essa análise, as amostras em pó foram trituradas usando um almofariz e pilão. O equipamento utilizado foi o Avance III de 400 MHz da Bruker do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LabMag) da PUCRS. 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.

$$\alpha_c = 1 - \frac{Q^0}{Q_0^0} \quad (4.3)$$

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;

Q_0^0 é a porcentagem de tetraedros de silicato no cimento anidro.

$$MCL = \frac{Q^1 + Q_p^2 + 1.5 Q_b^2}{0.5Q^1} \quad (4.4)$$

onde:

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

4.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG/MEV)

Essa técnica foi utilizada com o objetivo de observar e analisar as principais alterações microestruturais da pasta de cimento causada pela $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ na matriz cimentícia (produtos da hidratação, densificação, aglomeração, etc.) após o processo de degradação por CO_2 . Para realizar a análise, as amostras foram retiradas da região central do corpo de prova por meio de corte transversal, e posteriormente foram lixadas na seguinte sequência de lixas de carbetto de silício com granulometria de 320, 400, 600 e 1200. O polimento foi realizado com pasta de diamante 1μ . O recobrimento da superfície foi realizado com ouro para torná-las condutoras e as imagens foram obtidas no modo de elétrons secundários para evidenciar a topografia da superfície e no modo de elétrons retroespalhados para destacar o contraste entre os poros e a matriz. As imagens foram adquiridas 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.

4.4.8. Difração de Raios X (DRX)

A análise foi realizada nas amostras para estudar os produtos formados durante a hidratação da pasta de cimento e identificar as mudanças de composição à medida que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi adicionada. Para a análise, o pó foi obtido pela moagem das amostras com um almofariz e pilão. O difratômetro utilizado foi da *Bruker D8 Advance*,

do IPR (Instituto de Pesquisas em Petróleo e Recursos Naturais) da PUCRS, com tubo de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), com faixa de ângulo de Bragg 2θ de 10° a 80° , velocidade de $0,02^\circ/\text{s}$, operando a 40 kV e 30 mA.

4.4.9. Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados conforme a NBR 5739:2018. Para o ensaio, foram utilizados os corpos de prova com 21 e 90 dias, sendo três corpos de prova que permaneceram na solução salina em um ambiente simulando a degradação com CO_2 e outros três corpos de prova que permaneceram imersos na solução salina em temperatura ambiente. Antes dos ensaios, todos os corpos de prova foram submetidos a secagem em estufa a vácuo por 24 horas. Os ensaios foram realizados Laboratório de Materiais (LAMAT), utilizando uma máquina de ensaios universal modelo PC200I da marca Shimadzu, com capacidade de carga de 300 kN e a velocidade de deslocamento utilizada foi de 1 mm/min. O principal objetivo do ensaio é a determinação da resistência à compressão dos corpos de prova nos dois tempos avaliados, considerando também as duas condições de exposição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Consistência das pastas de cimento com o Cone de Kantro

Os diâmetros de espalhamento das pastas de cimento no estado fresco foram obtidos pelo ensaio de *mini-slump*. Os resultados obtidos com o uso do Cone de Kantro, estão apresentados na Figura 5.1.

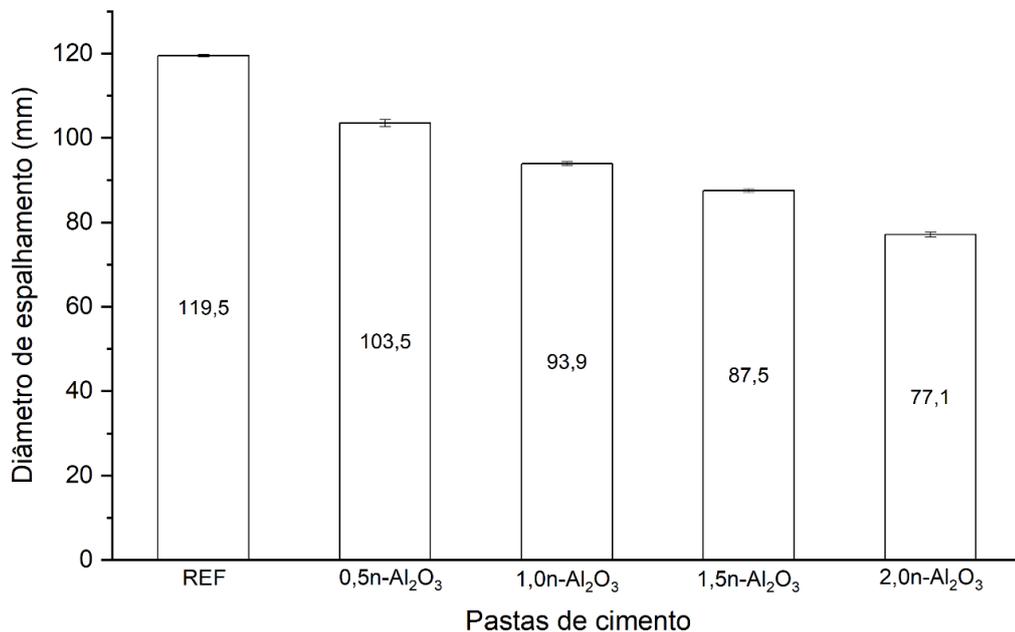


Figura 5.1. Diâmetro de espalhamento das pastas de cimento obtidas por teste de espalhamento por cone de Kantro.

A substituição por $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ alterou as propriedades reológicas das pastas de cimento reduzindo a consistência. Verifica-se que, em relação a pasta referência, a inclusão de 0,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultou em uma diminuição de 13,4% no diâmetro de

espalhamento. Para os teores de 1,0%, 1,5% e 2% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram observadas reduções de 21,4%, 26,8% e 35,4%, respectivamente, evidenciando a tendência de redução da fluidez como aumento da quantidade de nanopartícula na pasta de cimento. Essa redução na fluidez com a substituição por nanopartículas tem sido relatada por diversos autores (Nazari e Riahi, 2011; Paul *et al.*, 2018; Moraes e Costa, 2022; Schemmer, 2020; Batista *et al.*, 2021).

Schemmer (2020) também utilizou $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ em pastas de cimento preparadas por mistura sólido/sólido utilizando moinho planetário (MP) e observou uma redução na fluidez das pastas de cimento. A pasta MP 0%, sem adição de nanopartículas, apresentou um diâmetro de espalhamento de 73 mm, correspondendo a uma redução de aproximadamente 40% em relação à pasta referência que teve um diâmetro de espalhamento de 121 mm, a redução foi atribuída à diminuição do tamanho de partícula do cimento devido ao processo de moagem. Com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, reduziu ainda mais a fluidez, as pastas MP 0,5% e MP 1,5% apresentaram reduções adicionais de 28,8% e 41,1%, respectivamente, em comparação com a pasta MP 0%. De forma semelhante, na pesquisa de Batista *et al.* (2021), que avaliou a adição de nanosilica ($n\text{-SiO}_2$) em pastas de cimento, também se observou uma redução no diâmetro de espalhamento com o aumento do teor de nanopartícula. Em relação a pasta referência, a inclusão de 0,5% $n\text{-SiO}_2$ resultou em uma diminuição de 14,8% no diâmetro de espalhamento. Para os teores de 1,0%, 1,5% e 3% de $n\text{-SiO}_2$, foram observadas reduções de 24,4%, 38% e 45%.

A redução do diâmetro de espalhamento das pastas produzidas pode ser explicada pela inclusão de nanopartículas, que atuam na aglutinação dos produtos hidratados e aprisionam água. Além disso, quanto maior a superfície específica das partículas, maior será a demanda por água para alcançar uma fluidez adequada. Dessa forma, quanto maior o percentual de adição, menor será a fluidez da pasta, considerando a manutenção da relação a/c (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 2018).

Considerando uma situação real de completação de um poço, perdas nesta propriedade podem comprometer a operação, aumentando a possibilidade de falhas no preenchimento do espaço anular. No entanto, na indústria de petróleo, é usual a utilização de aditivos para corrigir a fluidez e outras propriedades da pasta (Nelson e Guillot, 2006).

5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises FTIR das amostras não reagidas são apresentadas na Figura 5.2. A banda acentuada observada em 3640 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento -OH do CH (Delgado, Paroli e Beaudoin, 1996; Hughes *et al.*, 1995; Hidalgo *et al.*, 2007; Ylmén *et al.*, 2009). A intensidade dos picos -OH foi menor nas pastas com a adição da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. A atenuação na intensidade é devido aos efeitos de fíler e pozolânico que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ produz na pasta cimento, densificando a matriz cimentícia, reduzindo a porosidade e produzindo produtos hidratados mais estáveis. Além disso, é possível observar que bandas largas variando de 3600 a 3100 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento de -OH na água (Richard *et al.*, 2006). Com a adição da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorreu uma pequena redução dos picos, reduzindo a quantidade de água livre.

As bandas características do carbonato (CO_3^{2-}) são identificadas em 873 cm^{-1} (vibração fora do plano) e 712 cm^{-1} (vibração no plano), estes associados à calcita, um polimorfo de CaCO_3 (Huang e Kerr, 1960; Fernández-Carrasco *et al.*, 2012). Esses carbonatos são devidos à carbonatação natural ocorrida durante a preparação das amostras, especialmente no processo de moagem, o qual expôs os fragmentos ao CO_2 atmosférico, contribuindo para a formação dos carbonatos.

A banda encontrada em 1112 cm^{-1} (na faixa de $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) no espectro de infravermelho é associada ao estiramento do grupo S-O, do íon sulfato (SO_4^{2-}), presentes nas fases dos produtos da hidratação do cimento, como na etringita e no monosulfoaluminato (Ylmén e Jäglid, 2013). Em geral todas as amostras apresentaram a mesma quantidade de compostos relacionados ao grupo S-O.

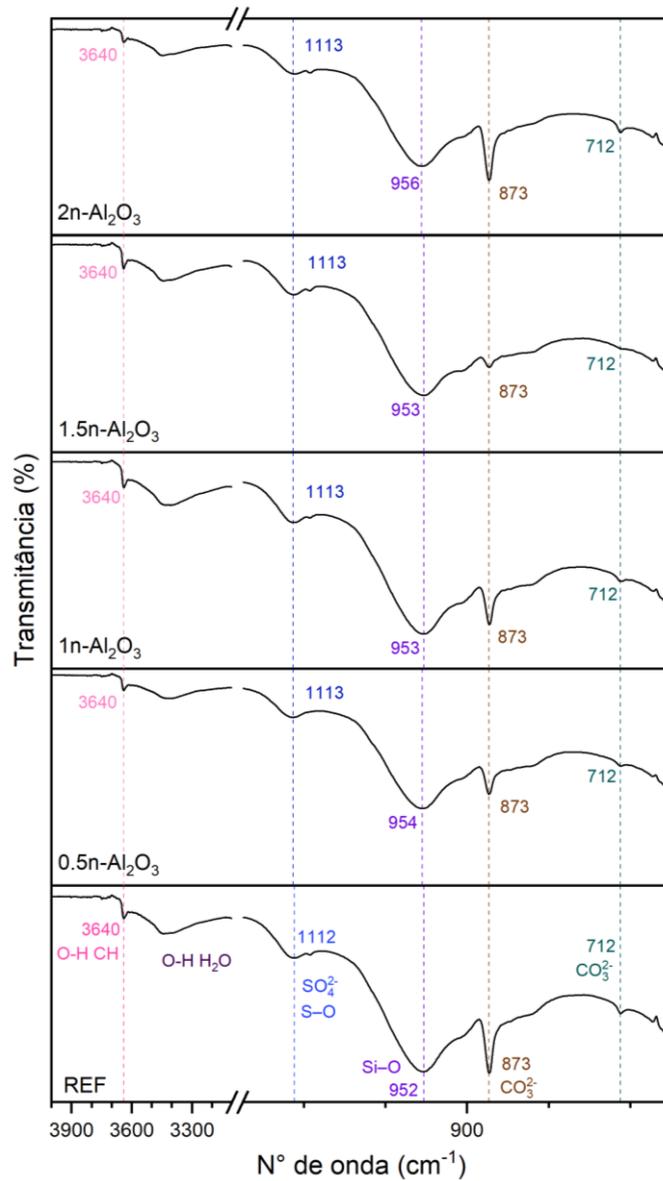


Figura 5.2. FTIR das amostras não reagidas no tempo de 21 dias.

A banda centrada entre 956 e 952 cm^{-1} indica a formação de C–S–H (Hidalgo *et al.*, 2007; Ylmén *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2004). Além disso, a mudança no alongamento de Si–O de 952 cm^{-1} (REF) para 956 cm^{-1} (2% n-Al₂O₃) sugere um leve aumento na polimerização do gel C-S-H nas amostras contendo n-Al₂O₃.

A análise de FTIR das amostras não reagidas no tempo de 90 dias é apresentado na Figura 5.3. Ao comparar com o espectro das amostras de 21 dias (Figura 5.2), observa-se uma redução na intensidade da banda em 3640 cm^{-1} , atribuída as vibrações de estiramento -OH em CH. Essa diminuição sugere um

consumo do CH ao longo do tempo, devido a reação pozolânica promovida pela $n\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Além disso, a banda larga entre 3600 e 3100 cm^{-1} , relacionadas as vibrações de estiramento de -OH na água, apresentou menor intensidade após os 90 dias, indicando uma maior hidratação da pasta e, conseqüentemente, a diminuição da quantidade de água livre.

As bandas localizadas em 873 cm^{-1} e 712 cm^{-1} , características dos carbonatos, apresentaram variações em suas intensidades. Essas bandas são devido à carbonatação natural das amostras durante o seu preparo e armazenamento para a análise.

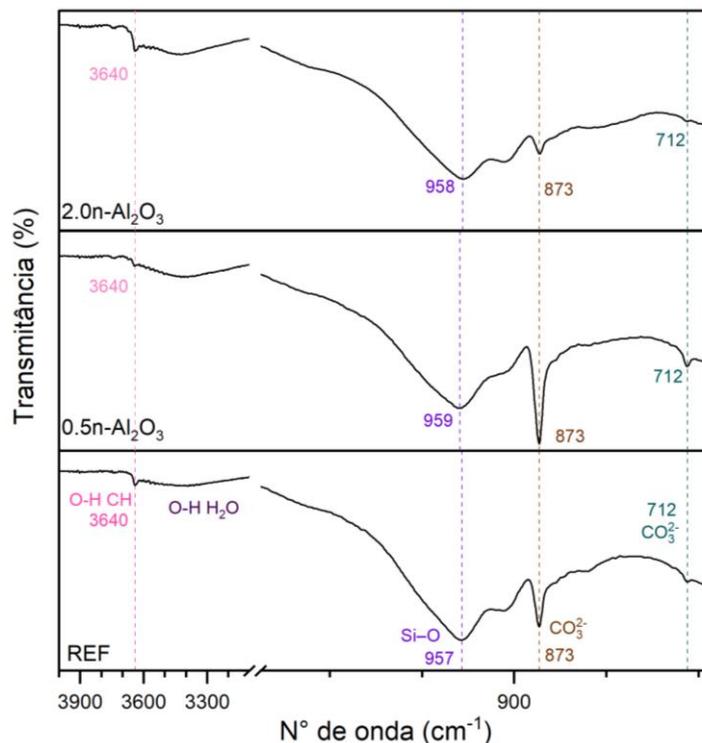


Figura 5.3. FTIR das amostras não reagidas no tempo de 90 dias.

Por fim, a banda referente a formação do C-S-H (957 cm^{-1} – 959 cm^{-1}) sofreu uma pequena alteração no alongamento, indicando um aumento na polimerização do gel C-S-H. Esse efeito nas amostras contendo a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, demonstra que a presença da nanopartícula favorece a evolução da estrutura do C-S-H.

5.3. Microtomografia de Raios X

As imagens de microtomografia da seção transversal das amostras de pasta de cimento expostas por 21 dias a solução salina saturada de CO_2 , simulando as condições de CCS, são apresentadas na Figura 5.4. Por meio das imagens é possível analisar a densidade e a porosidade das pastas de cimento e observar as mudanças das amostras devido à interação com o ambiente, como degradação ou alterações causadas pela exposição ao CO_2 .

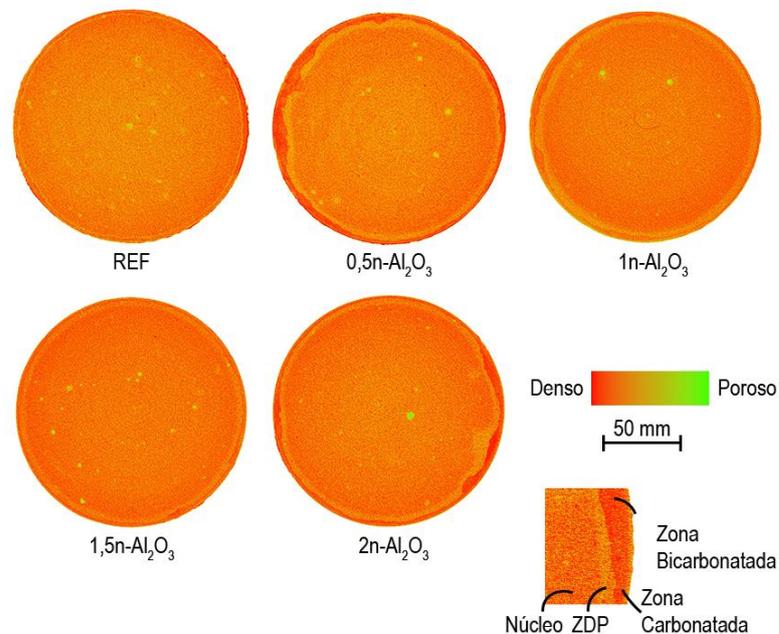


Figura 5.4. Microtomografia de Raios X das pastas de cimento reagidos após exposição à solução salina saturada com CO_2 por 21 dias.

Por meio das imagens é possível observar que a carbonatação ocorre em múltiplas frentes, resultando na formação das zonas características desse processo. Na periferia, ocorre a zona bicarbonatada, onde ocorre a reação inicial com o CO_2 dissolvido. Logo em seguida, há a zona carbonatada, caracterizada pela maior densidade devido a precipitação de CaCO_3 , que reduz a porosidade da matriz cimentícia. Imediatamente após essa região, identifica-se a zona de depleção da portlandita, marcada pelo aumento da porosidade devido a dissolução do CH. Essas

zonas características já foram relatadas em outros estudos realizados (Barlet-Goudeart *et al.*, 2009; Kutchuko *et al.*, 2007; Batista *et al.*, 2020; Moraes e Costa, 2022; Schemmer *et al.*, 2023).

As amostras com 1,0 e 1,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram mais alta densidade na matriz cimentícia. Nas amostras com 0,5 e 2%, é possível observar que a zona carbonatada é mais compacta e densa que nas demais amostras, possivelmente devido à precipitação de CaCO_3 nos poros da matriz cimentícia. No início do processo de degradação, a carbonatação é considerada benéfica porque diminui a porosidade, o que reduz a difusão de CO_2 . No entanto, conforme a difusão de CO_2 continua, o CaCO_3 e o CH e o são progressivamente consumidos, levando ao início do consumo do C-S-H (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007, 2009; Kutchko *et al.*, 2007).

Na Figura 5.5, pode-se observar as imagens de microtomografia das pastas de cimento após 90 dias de exposição a solução salina saturada de CO_2 . Observa-se que a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ influenciou a distribuição da densidade nas amostras. A pasta referência apresenta uma matriz cimentícia homogênea, porém com uma microestrutura menos densa, o que pode indicar menor resistência mecânica e maior suscetibilidade a penetração do CO_2 . A amostra com 0,5 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentam uma área de densidade maior na periferia, devido a precipitação de CaCO_3 , que reduz a porosidade da matriz cimentícia. No entanto, a pasta 2 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, também exibe poros na região central, o que pode aumentar a permeabilidade e facilitar a penetração de CO_2 como também de outros agentes agressivos.

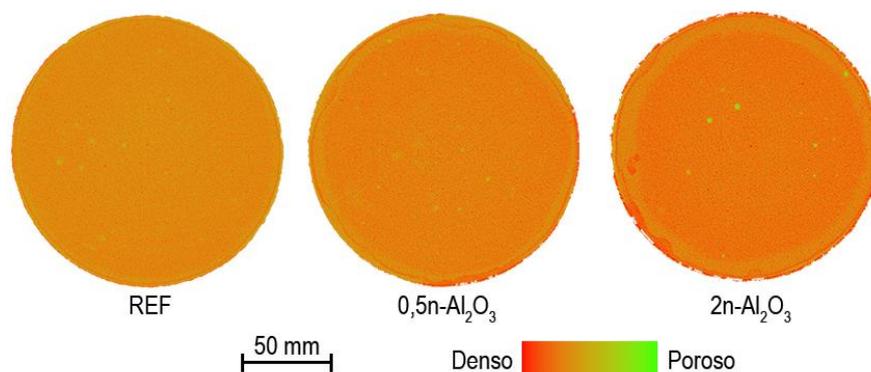


Figura 5.5. Microtomografia de Raios X das pastas de cimento reagidas após exposição à solução salina saturada com CO_2 por 90 dias.

É importante destacar que as zonas características decorrentes do processo de degradação, observadas por Batista *et al.* (2021), Moraes e Costa (2022), e Schemmer *et al.* (2023) em testes realizados com água e CO₂, foram mais evidentes devido ao ambiente mais agressivo. Isso ocorre porque a solubilidade do CO₂ diminui com o aumento da salinidade, tornando o meio salino menos reativo.

A Figura 5.6 mostra o gráfico da profundidade da camada carbonatada para o tempo de exposição ao CO₂ em 21 e 90 dias. A profundidade da camada carbonatada variou entre as pastas com diferentes teores de n-Al₂O₃, sem indicar uma tendência linear em relação a sua concentração.

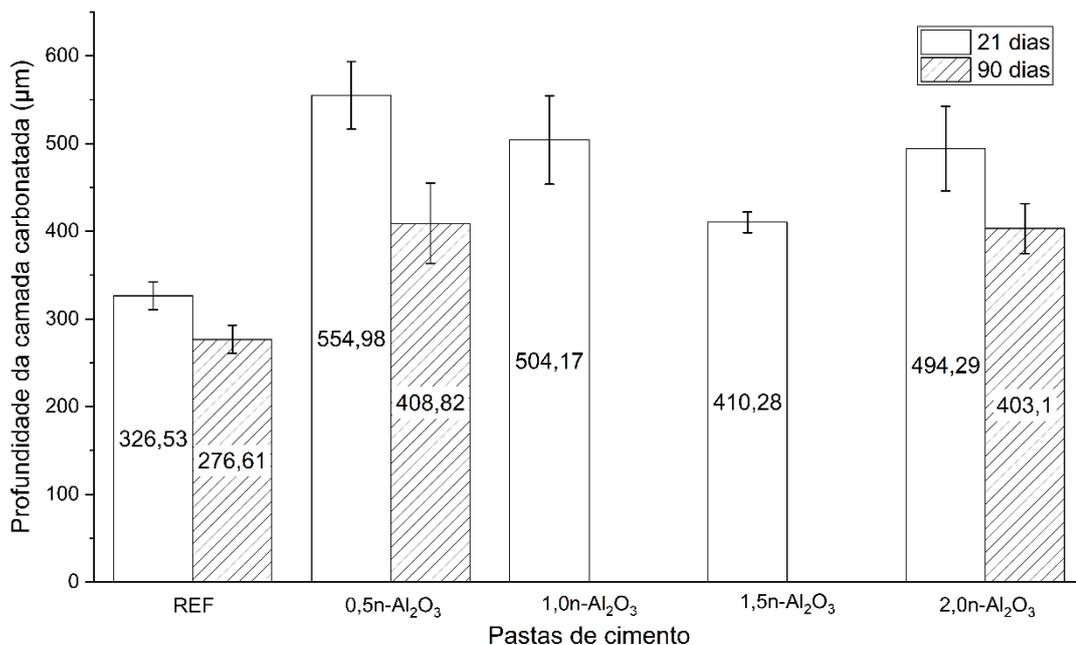


Figura 5.6. Profundidade da camada carbonatada das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO₂ por 21 dias.

Aos 21 dias, a pasta com 1,5% de n-Al₂O₃ apresentou a menor profundidade da camada carbonatada em relação as outras pastas contendo a n-Al₂O₃, com um aumento de 25% em relação a pasta referência (326,53 μm). Para os demais teores, observou-se um aumento de aproximadamente 70% para a pasta com 0,5% de n-Al₂O₃ (554,98 μm), 54% para a pasta com 1,0% de n-Al₂O₃ (504,17 μm) e 51% para a pasta com 2% de n-Al₂O₃ (494,29 μm). Após 90 dias de exposição, as pastas com

0,5% e 2% de n-Al₂O₃ apresentaram profundidades de 408,82 µm e 403,10 µm, representando aumentos de 47,79% e 45,74%, respectivamente, em relação a pasta referência (276,61 µm).

Moraes (2016) encontrou uma profundidade de camada carbonatada de 3,8 mm para a pasta referência, e aumentos de aproximadamente 18% e 34% para a pasta com 1% (4,5 mm) e 2% (5,1 mm) de nanoargila, respectivamente, aos 21 dias, sob as mesmas condições experimentais adotadas neste trabalho. No estudo de Batista *et al.* (2021), as profundidades de carbonatação na presença de nanosílica (em teores de 0,5% a 3%) variaram conforme o teor de adição. Aos 7 dias, a pasta com 0,5% n-SiO₂ apresentou profundidade de 3,43 mm, representando um aumento de aproximadamente 12% em relação a pasta referência (3,06 mm). A pasta com 1,0% n-SiO₂ atingiu 3,26 mm, um aumento de cerca de 7%, enquanto a pasta com 1,5% apresentou 2,63 mm, correspondendo a uma redução de aproximadamente 14% e a pasta com 3% n-SiO₂ registrou 3,11 mm, valor muito próximo a pasta referência. Aos 56 dias, observou-se uma intensificação da carbonatação em todas as pastas, na pasta contendo 1,0% n-SiO₂ atingiu 10,11 mm, um aumento de aproximadamente 27% em relação a referência (7,94 mm), a pasta com 1,5% n-SiO₂ apresentou 9,77 mm, um aumento de 23% e a pasta com 3,0% n-SiO₂ apresentou 8,89 mm, um aumento de 12%. Já a pasta com 0,5% n-SiO₂ apresentou uma redução em relação a pasta referência, 7,68 mm, uma redução de 3%. Cabe destacar que, diferente do presente estudo, ambos utilizaram água saturada com CO₂ para a exposição das amostras e não *brine*.

No estudo realizado por Schemmer *et al.* (2023), a n-Al₂O₃ também foi utilizada, mas a exposição da pasta de cimento foi feita em água saturada com CO₂, mantendo-se as demais condições experimentais iguais às deste trabalho. Os autores encontraram uma profundidade média da camada carbonatada de 3,4 mm para a pasta com 0,5% n-Al₂O₃ e de 3,8 mm para a pasta com 1,5% n-Al₂O₃. Comparadas a pasta de referência (3,94 mm), esses valores representam reduções de aproximadamente 13,71% para a pasta com 0,5% n-Al₂O₃ e de 3,55% para a pasta com 1,5% n-Al₂O₃. Comparativamente, neste estudo, as profundidades médias da camada carbonatada foram significativamente menores em relação as obtidas por Schemmer *et al.* (2023). As reduções foram de aproximadamente 92% para a pasta

referência (0,33 mm), 84% para a pasta com 0,5% n-Al₂O₃ (0,55 mm) e de 89% para a pasta com 1,5% n-Al₂O₃ (0,41 mm), demonstrando o impacto da utilização de *brine* saturado com CO₂.

O caráter pozolânico da n-Al₂O₃ promove a formação adicional de C-S-H devido ao consumo de CH pelas reações pozolânicas. Dessa forma, à medida que a reserva alcalina da matriz e a alcalinidade da solução dos poros são reduzidas, o avanço da frente de carbonatação pode ser facilitado em pastas de cimento contendo n-Al₂O₃ (Colak, 2003).

A Figura 5.7 mostra o gráfico da área da zona depletada de portlandita para o tempo de exposição ao CO₂ em 21 e 90 dias. Aos 21 dias, a pasta de cimento referência (REF) apresentou a menor área da zona de depleção de portlandita, com um valor de 27,04mm². Com a adição de 0,5% de n-Al₂O₃, a pasta de cimento demonstrou um aumento significativo na área, alcançando 40,15mm² o que corresponde a um aumento de aproximadamente 48% em relação a referência.

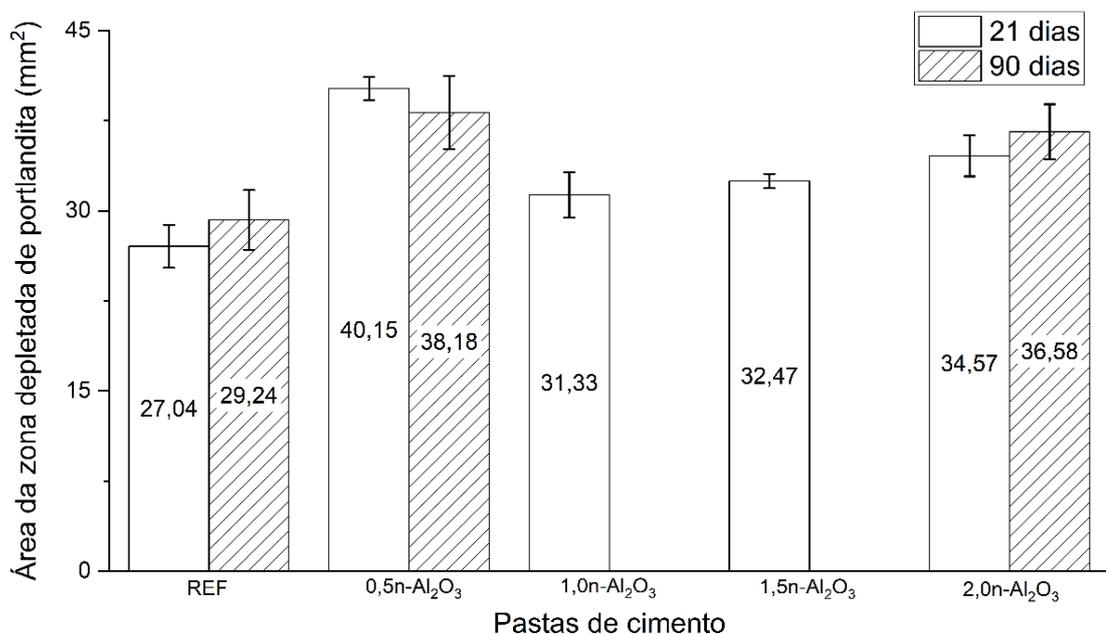


Figura 5.7. Área da zona depletada de Portlandita das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO₂.

Ao ser adicionado 1,0% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, houve uma redução da área para 31,33 mm^2 , equivalente a um aumento de aproximadamente de 15% em relação a referência. No entanto, com a adição de 1,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, a área voltou a aumentar ligeiramente para 32,47 mm^2 , o que representa um aumento de 20%. Por fim, a adição de 2,0% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultou em uma área de 34,57 mm^2 , e representa um aumento de aproximadamente 28% em relação a referência, indicando um aumento moderado em relação a pasta com 1,5%, mas ainda inferior ao valor registrado com 0,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esses resultados demonstram que a depleção de CH não apresentou uma tendência linear em função do teor de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ adicionado às pastas de cimento.

Aos 90 dias, a pasta referência apresentou uma área de depleção de portlandita de 29,24 mm^2 , um leve aumento em relação aos 21 dias. As pastas com adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ também mostraram variações, com 0,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ manteve valores elevados apresentando 38,18 mm^2 , uma redução em relação aos 21 dias, mas ainda 30,56% superior à referência. Para a pasta com 2,0% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, o valor da área de depleção da portlandita foi de 36,58 mm^2 , um aumento de 25,10% em relação a pasta referência.

A dissolução do CH geralmente ocorre mais rapidamente, enquanto a dissolução do C-S-H acontece quando o CH não está acessível ou está localmente esgotado (Taylor e Gollop, 1997). A dissolução do CH na pasta de cimento gera efeitos negativos, pois aumenta a porosidade e, conseqüentemente, provoca a perda de resistência (Carde e François, 1999; Heukamp, Ulm e Germaine, 2001).

5.4. Volume total de vazios e volume de poros

A Figura 5.8 mostra o volume de vazios determinado por Microtomografia de Raios X em pastas de cimento com diferentes concentrações de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observa-se um aumento gradual no volume de vazios à medida que a quantidade de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta. A pasta com 2,0% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta o maior volume de vazios, enquanto a pasta referência e a pasta com 0,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostram os menores volumes de vazios. Esse resultado indica que a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode aumentar o volume de vazios na matriz de cimento, especialmente em concentrações mais altas. Esse comportamento pode estar relacionado a maior quantidade de partículas presente, o

que favorece a aglomeração das nanopartículas de dificulta sua dispersão. Além disso, o aumento do número de nanopartículas pode potencializar o aprisionamento de água e/ou ar durante a mistura e moldagem, contribuindo para a formação de vazios na microestrutura da pasta.

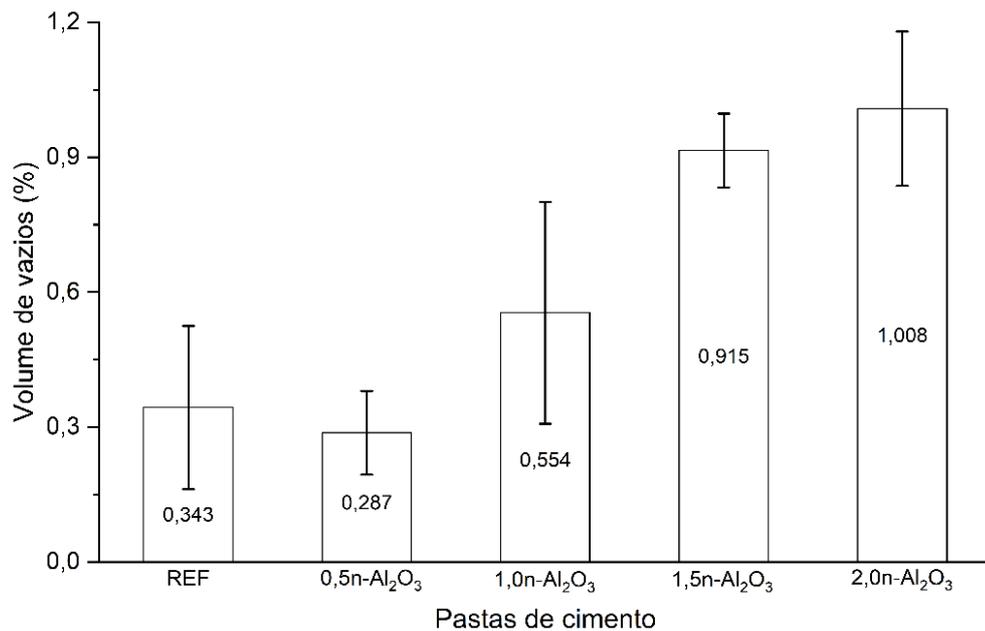


Figura 5.8. Volume total de vazios determinado por MCT das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO₂ por 21 dias.

A Figura 5.9 apresenta o volume total de poros das pastas de cimento após 21 e 90 dias de exposição a solução salina saturada com CO₂ determinado pela técnica BET. Observa-se que, para todas as amostras, o volume total de poros aumentou ao longo do tempo, indicando a progressão da degradação microestrutural da matriz cimentícia devido à exposição ao meio rico em CO₂. Esse comportamento é esperado, uma vez que a carbonatação promove a dissolução dos compostos hidratados e que pode levar ao aumento da porosidade.

A pasta de cimento referência apresentou um aumento significativo no volume total de poros, passando de 0,0325 cm³/g aos 21 dias para 0,0447 cm³/g aos 90 dias. Com a adição de 0,5% de n-Al₂O₃, houve um leve aumento na porosidade em comparação a pasta referência aos 21 dias, porém, aos 90 dias, o volume de poros

foi inferior ao da pasta referência.

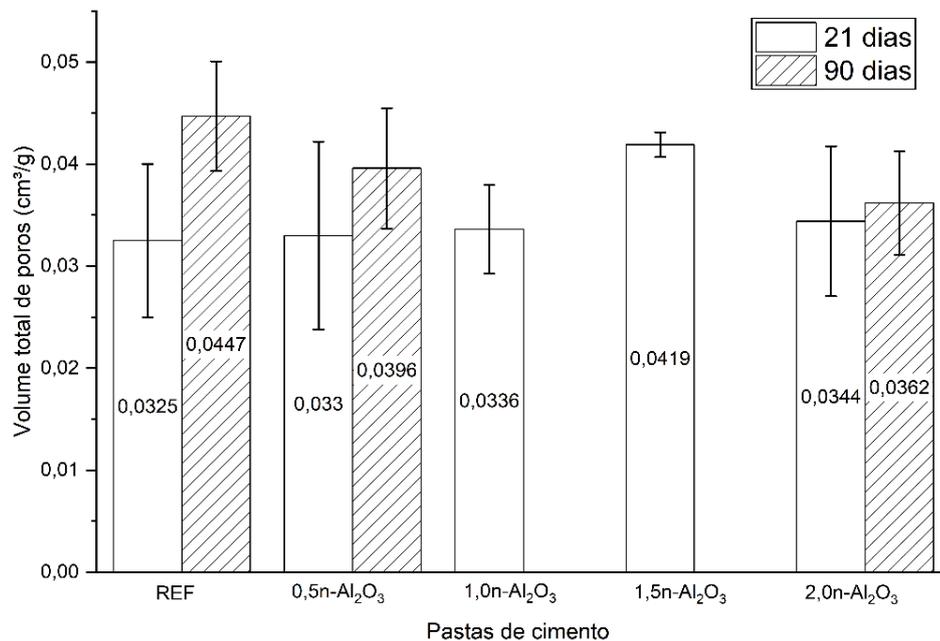


Figura 5.9. Volume de poros determinado por BET das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO₂.

Para as pastas contendo 1,0% de n-Al₂O₃, o volume total de poros foi 0,0336 cm³/g aos 21 dias, com um valor relativamente semelhante em comparação com a referência e a amostra com 0,5% de n-Al₂O₃. A adição de 1,5% de n-Al₂O₃ resultou no maior volume de poros após 21 dias (0,0419 cm³/g), o que pode estar relacionado à problemas na dispersão da n-Al₂O₃ e seu impacto na hidratação da pasta de cimento. A amostra com 2,0% de n-Al₂O₃ também apresentou uma porosidade semelhante aos 21 dias em comparação com as pastas de cimento referência e 0,5% n-Al₂O₃. Já aos 90 dias apresentou a menor porosidade entre elas, indicando uma melhor resistência à degradação ao longo do tempo. Esse comportamento também pode estar associado à maior formação de gel C-S-H, promovendo um refinamento da estrutura porosa e reduzindo a progressão da carbonatação.

Ao comparar o volume total de vazios obtido MCT, fica evidente que o comportamento dos volumes de vazios medidos por MCT e volume total de poros

determinado por BET não apresentam uma relação direta. Embora a MCT tenha revelado um aumento significativo no volume de vazios com concentrações mais altas de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, o BET sugere que o volume de poros acessíveis ao gás não varia significativamente com o teor de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, exceto para a amostra com 1,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ no tempo de 21 dias. A MCT se destaca na detecção de poros maiores, acima de 12 μm , que contribuem significativamente para o volume total de vazios visíveis na estrutura da pasta de cimento. Esse aumento pode estar associado a incorporação de ar durante o preparo das pastas, favorecida pela maior quantidade de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que dificulta a liberação das bolhas e favorece a formação de vazios maiores. Em contrapartida, o BET é realizado com uma pequena fração da amostra e o gás utilizado na análise acessa mais facilmente poros nanométricos. Essa diferença reforça que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode causar alterações na distribuição de poros que afetam as medições de BET e MCT de maneira distinta e mudanças específicas nas características dos poros em escalas diferentes.

5.5. Microestrutura

A Figura 5.10 mostra imagens de MEV da zona de transição entre a zona carbonatada e a zona de depleção da Portlandita nas diferentes pastas de cimento após 21 dias de exposição a solução salina saturada com CO_2 . É possível observar as variações entre as pastas, demonstrando o impacto da adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ na microestrutura da interface entre as duas zonas.

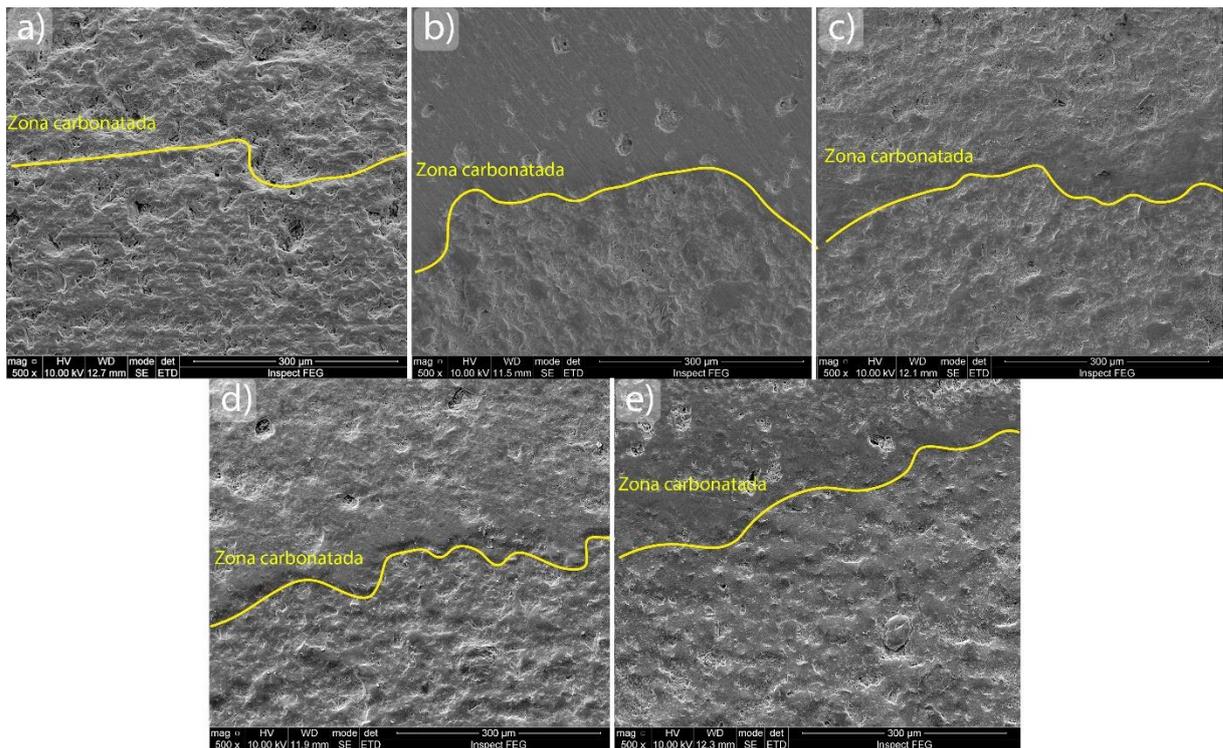


Figura 5.10. Imagens de MEV (elétrons secundários – SE) da zona carbonatada das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al₂O₃, (c) 1,0% n-Al₂O₃, (d) 1,5% n-Al₂O₃ e (e) 2,0% n-Al₂O₃ após exposição à solução salina saturada com CO₂ por 21 dias.

As pastas de cimento mostraram uma zona carbonatada com uma alta densidade seguida por uma zona porosa, indicando que o mecanismo de reação é o mesmo que foi relatado em outros estudos sobre a degradação do cimento em um ambiente rico em CO₂ (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Kutchko *et al.*, 2007; Batista *et al.*, 2021; Schemmer *et al.*, 2023).

Na Figura 5.11, pode-se observar a zona de transição entre a zona carbonatada e a zona de depleção da portlandita após 90 dias de exposição. As pastas de cimento referência e 0,5% n-Al₂O₃ exibem uma zona mais porosa na camada de depleção da Portlandita, sugerindo que essas amostras passaram por um processo mais intenso de lixiviação de cálcio, assim favorecendo uma matriz cimentícia menos densa.

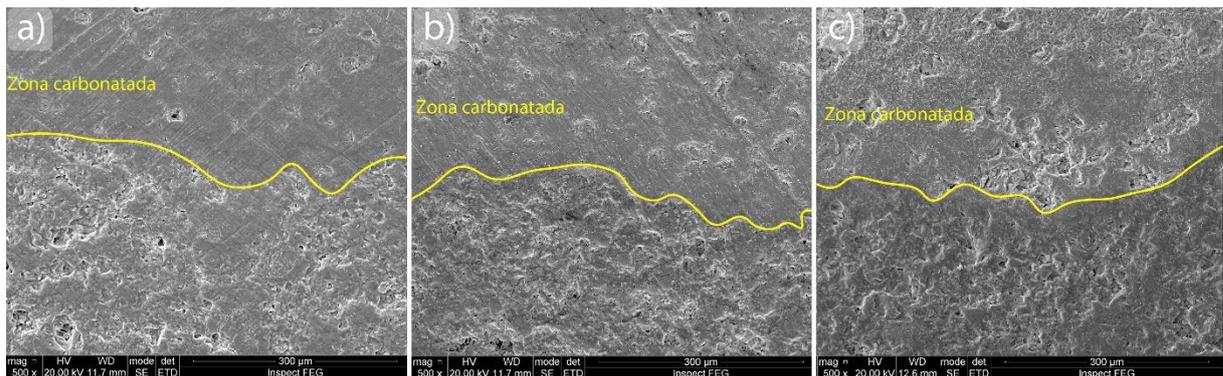


Figura 5.11. Imagens de MEV (elétrons secundários – SE) da zona carbonatada das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al₂O₃ e (c) 2,0% n-Al₂O₃ após exposição à solução salina saturada com CO₂ por 90 dias.

A formação de uma zona degradada de alta porosidade é devido ao consumo de portlandita e à lixiviação de cálcio da matriz. As imagens de MEV mostram um comportamento similar para todas as amostras, mas evidenciam uma menor porosidade na zona de consumo de portlandita para os sistemas com a adição da n-Al₂O₃, tanto aos 21 quanto aos 90 dias. Isso sugere que a presença de n-Al₂O₃ na pasta de cimento reduz a formação de portlandita e um aumento da produção de C-S-H, resultando na maior densificação da pasta de cimento. De maneira semelhante, Schemmer *et al.* (2023) também observaram que maiores teores de n-Al₂O₃ levaram a redução da porosidade na zona de consumo de CH, resultando em uma matriz cimentícia mais densa.

A Figura 5.12 mostra imagens de MEV no modo elétrons retroespalhados – BSE (*Backscattering Electron*) da região do núcleo “inalterado” para as pastas de cimento após 21 dias de exposição a solução salina saturada com CO₂.

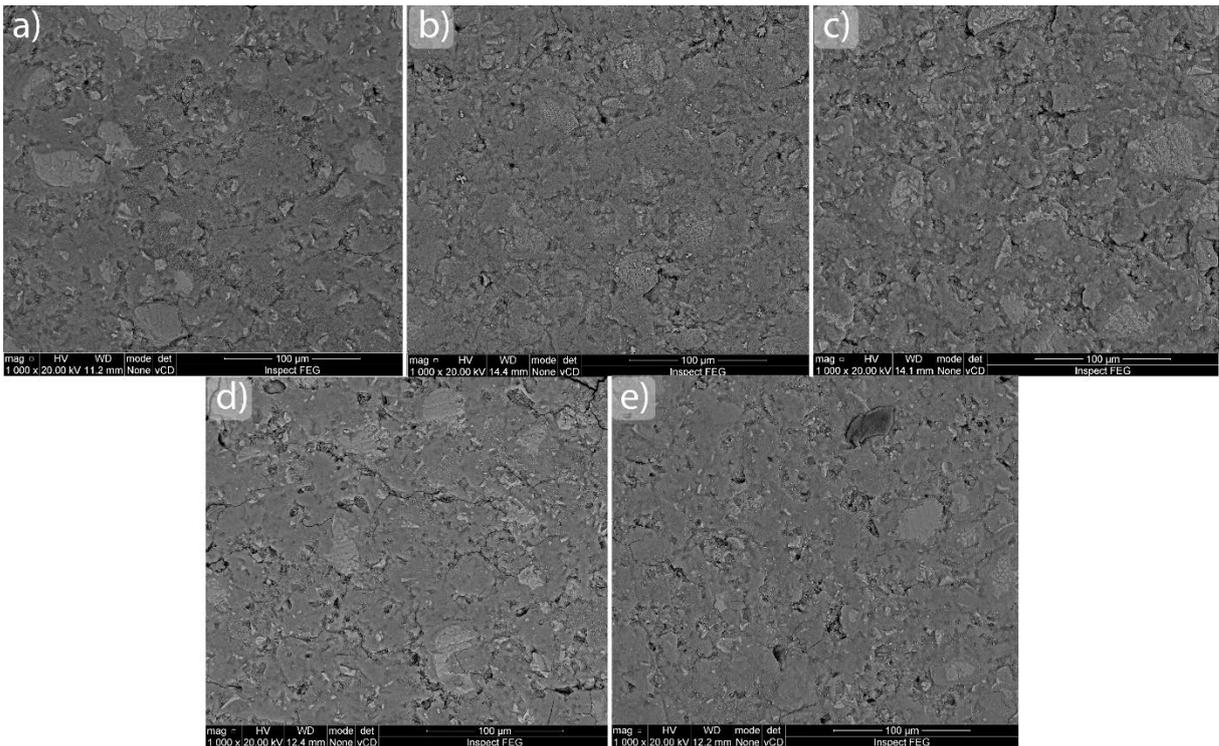


Figura 5.12. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados – BSE) do núcleo inalterado das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al₂O₃, (c) 1,0% n-Al₂O₃, (d) 1,5% n-Al₂O₃ e (e) 2,0% n-Al₂O₃ após 21 dias.

É possível observar algumas diferenças na microestrutura das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada com CO₂. A análise microestrutural revelou um aumento na microporosidade nas amostras contendo a n-Al₂O₃ em comparação à amostra referência. Esse comportamento pode estar associado a redução da trabalhabilidade das pastas de cimento contendo a nanopartícula, devido a sua elevada área superficial. Além disso, a mistura em alta velocidade comumente introduz ar na mistura, aumentando assim a porosidade (Nelson e Guillot, 2006). Embora a baixa dispersão de nanopartículas também possa contribuir para uma porosidade maior, nenhuma evidência de aglomeração de partículas foi observada.

A Figura 5.13 mostra imagens de MEV no modo elétrons retroespalhados – BSE (*Backscattering Electron*) da região do núcleo inalterado das pastas de cimento após 90 dias de exposição a solução salina saturada com CO₂.

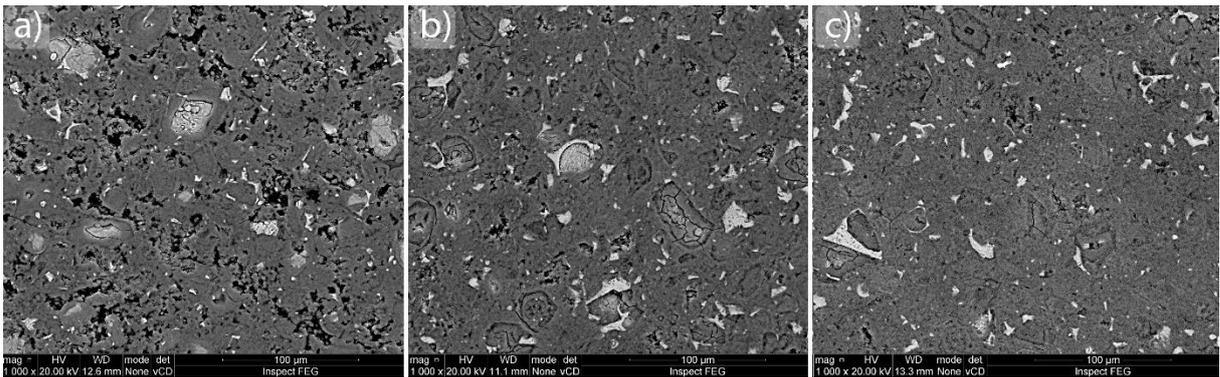


Figura 5.13. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados – BSE) do núcleo inalterado das amostras (a) REF, (b) 0,5% n-Al₂O₃ e (c) 2,0% n-Al₂O₃ após 90 dias.

É possível observar uma evolução significativa da microestrutura, especialmente nas amostras com adição de n-Al₂O₃. A amostra referência apresenta poros relativamente grandes e interconectados, o que é típico de sistemas cimentícios que não há uma hidratação completa. Por outro lado, as amostras com n-Al₂O₃, demonstram uma matriz cimentícia mais compacta, com redução na porosidade e uma estrutura mais homogênea. Com o avanço do processo de hidratação, as partículas de n-Al₂O₃ favorecem o crescimento das fases como C-S-H, promovendo o preenchimento dos poros e o aumento da densidade da matriz cimentícia. Batista *et al.* (2023), também verificaram uma microestrutura mais densa e homogênea com a adição de nanopartículas core/shell TiO₂@SiO₂, efeito atribuído tanto ao preenchimento de vazios quanto a atuação das nanopartículas como sítios de nucleação para o C-S-H.

Ao comparar as Figuras 5.12 e 5.13, nota-se uma evolução na microestrutura das pastas de cimento. Aos 21 dias, as imagens revelam que, embora a pasta de cimento referência apresentava um refinamento em relação as amostras com n-Al₂O₃, o processo de hidratação e as reações secundárias ainda estão em andamento. Aos 90 dias, o processo de hidratação se intensifica, resultando em uma maior densificação da matriz cimentícia, especialmente nas pastas de cimento com n-Al₂O₃. Como resultado, essas amostras exibem uma microestrutura mais densa e homogênea, devido a formação mais completa dos produtos hidratados.

5.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5.14 são mostrados os termogramas das pastas de cimento após 21 dias. Pode-se observar que as amostras apresentam três regiões de perda de massa. A primeira região, localizada entre 100-125°C é resultado da desidratação de vários hidratos, como C-S-H, carboaluminatos e etringita e da perda de água adsorvida (Alarcon-Ruiz *et al.*, 2005; Bosque, 2012). A segunda região de perda de massa, é observada a 350-460 °C e está relacionada a decomposição da portlandita (Ramachandran *et al.*; 2002; Lu *et al.*, 2024). E a variação ocorrendo aproximadamente em 650 °C está associada à decomposição do carbonato de cálcio (Alarcon-Ruiz *et al.*, 2005; Villain, Thiery e Platret; 2007).

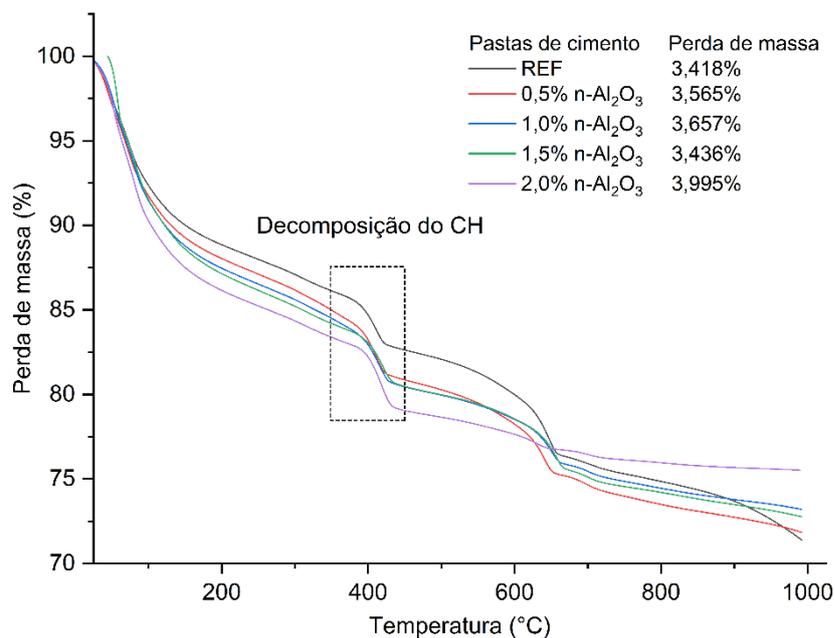


Figura 5.14. Termograma das pastas de cimento após 21 dias.

As pastas de cimento contendo n-Al₂O₃ apresentaram uma perda de massa maior que a pasta de cimento referência. Uma menor diferença foi obtida na pasta de cimento com 1,5% n-Al₂O₃, isso sugere que uma parte do CH foi consumido em

reações pozolânicas e o menor teor de portlandita foi encontrado nesta pasta, conforme pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Quantidade de portlandita restante nas amostras após 21 dias.

| Pastas de cimento | Perda de massa (%) | Teor de portlandita (%) |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| REF | 3,418 | 14,05 |
| 0,5 n-Al ₂ O ₃ | 3,565 | 14,66 |
| 1,0 n-Al ₂ O ₃ | 3,657 | 15,04 |
| 1,5 n-Al ₂ O ₃ | 3,436 | 14,13 |
| 2,0 n-Al ₂ O ₃ | 3,995 | 16,43 |

Na Figura 5.15, se pode observar os termogramas das pastas de cimento após 90 dias. Na primeira região de perda de massa, observou-se uma leve diminuição para as amostras com a n-Al₂O₃, indicando modificações nos produtos da hidratação com a adição da nanopartícula. Na segunda região, verifica-se que as amostras com n-Al₂O₃ apresentam menores perdas de massa em relação a pasta referência, essa redução pode ser atribuída a atividade pozolânica da n-Al₂O₃. E a terceira região também apresentou uma menor perda de massa relacionada a decomposição do carbonato de cálcio.

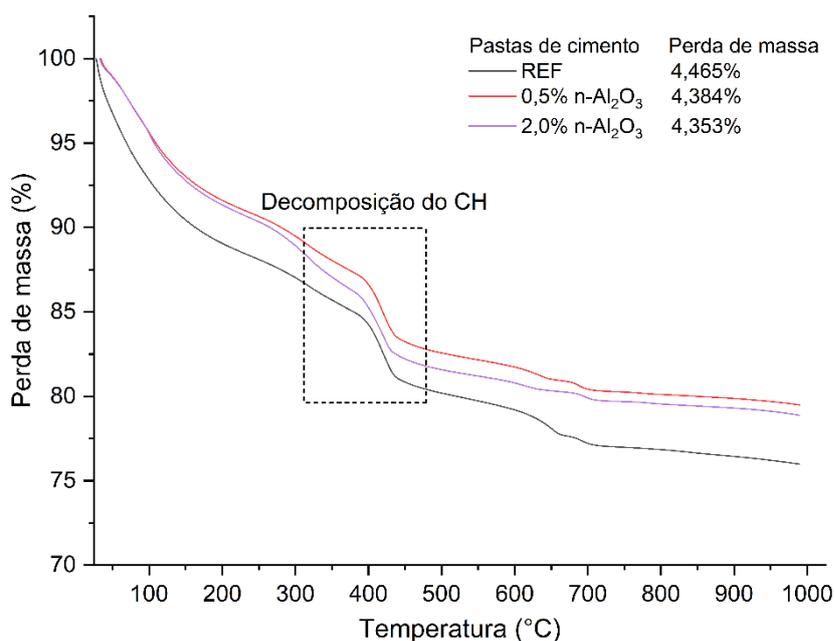


Figura 5.15. Termograma das pastas de cimento após 90 dias.

A redução na perda de massa na região de decomposição da portlandita, reforça o potencial da n-Al₂O₃ como um material pozolânico, dado que a atividade pozolânica promove o consumo do CH e produz mais produtos cimentícios secundários, como o C-S-H. No estudo realizado por Heikal *et al.* (2015), foram analisadas pastas de cimento contendo n-Al₂O₃, e os resultados mostram que a região correspondente a decomposição da portlandita apresentou valores maiores nos primeiros estágios de hidratação, 1 e 28 dias. Entretanto, aos 90 dias, houve uma redução nessa decomposição, atribuída a reação pozolânica da n-Al₂O₃.

Na Tabela 5.2 são apresentados os dados de perda de massa e o teor de portlandita para as pastas de cimentos após 90 dias.

Tabela 5.2. Quantidade de portlandita restante nas amostras após 90 dias.

| Pastas de cimento | Perda de massa (%) | Teor de portlandita (%) |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| REF | 4,465 | 18,36 |
| 0,5 n-Al ₂ O ₃ | 4,384 | 18,03 |
| 2,0 n-Al ₂ O ₃ | 4,353 | 17,90 |

As diferenças observadas entre a amostra referência e as pastas de cimento com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ refletem o impacto da adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. A redução progressiva da perda de massa nas amostras contendo a nanopartícula é devido ao consumo de CH para uma maior formação dos produtos da hidratação.

5.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN em ^{29}Si para as pastas de cimento após 21 dias são mostrados na Figura 5.16. Os deslocamentos dos tetraedros de silício em função da adição da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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. Os valores obtidos a partir das análises de RMN ^{29}Si são apresentados na Tabela 5.3.

Observa-se que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ influencia os deslocamentos químicos e as intensidades relativas as unidades Q^0 , Q^1 e Q^2 , indicando modificações na estrutura do C-S-H. Em todas as amostras, há presença de fases residuais de silicato anidro, identificadas pelos sinais Q^0 e Q^0 (H), correspondentes as fases de C_2S e C_3S remanescente após a hidratação do cimento (Bosque, 2012; Nobre *et al.*, 2022). Com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, esses sinais diminuem de intensidade, indicando maior grau de hidratação. O α_c é uma métrica quantitativa para avaliar o grau de hidratação do cimento. As amostras 0,5% e 1,0% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram valores de grau de hidratação mais baixos que a amostra referência. Isso indica que, nessas concentrações, a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ não favoreceu o processo de hidratação nos 21 dias. Já a amostra 1,5 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou um α_c 57,32%, enquanto a amostra com 2,0 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ atingiu 51,68%. Ambas as amostras apresentaram valores superiores ao da amostra de referência, que registou α_c de 50,38%, indicando que a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ nessas concentrações promoveu uma melhor hidratação do cimento. No estudo de Li *et al.* (2023) mostraram que a adição de nanoargila também resulta em um grau de hidratação ligeiramente maior em comparação com a pasta de cimento sem nanoargila. Esse aumento foi atribuído ao efeito de nucleação das nanoargilas, que

favorecem a formação do gel C-S-H e, conseqüentemente, contribuíram para a hidratação do cimento.

Os sinais de deslocamentos químicos entre -75 ppm e -85 (Q_1 , Q^2_b e Q^2_p) são atribuídas aos tetraedros de SiO_4 da estrutura do C-S-H (Le Saout *et al.*, 2006). Uma maior intensidade do sinal Q^2 em comparação a Q^1 ($Q^2 > Q^1$) indica a formação do C-S-H com um comprimento médio de cadeia (MCL) mais longo (Garcia-Lodeiro *et al.*, 2021). As amostras com 0,5 e 1,5 n- Al_2O_3 apresentaram os menores valores de MCL (5,86 e 5,73, respectivamente), sugerindo uma menor polimerização das cadeias de C-S-H. Em contrapartida, observou-se que a amostra com 1,0% n- Al_2O_3 apresentou o maior MCL (6,98), sugerindo uma estrutura de C-S-H mais polimerizada, com potencial de ser mais resistente e menos permeável. A amostra com 2,0 n- Al_2O_3 também exibiu um MCL elevado (6,66), indicando um efeito positivo da n- Al_2O_3 na estrutura do C-S-H. Isso sugere uma maior polimerização das cadeias de C-S-H, o que pode contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da permeabilidade da matriz cimentícia.

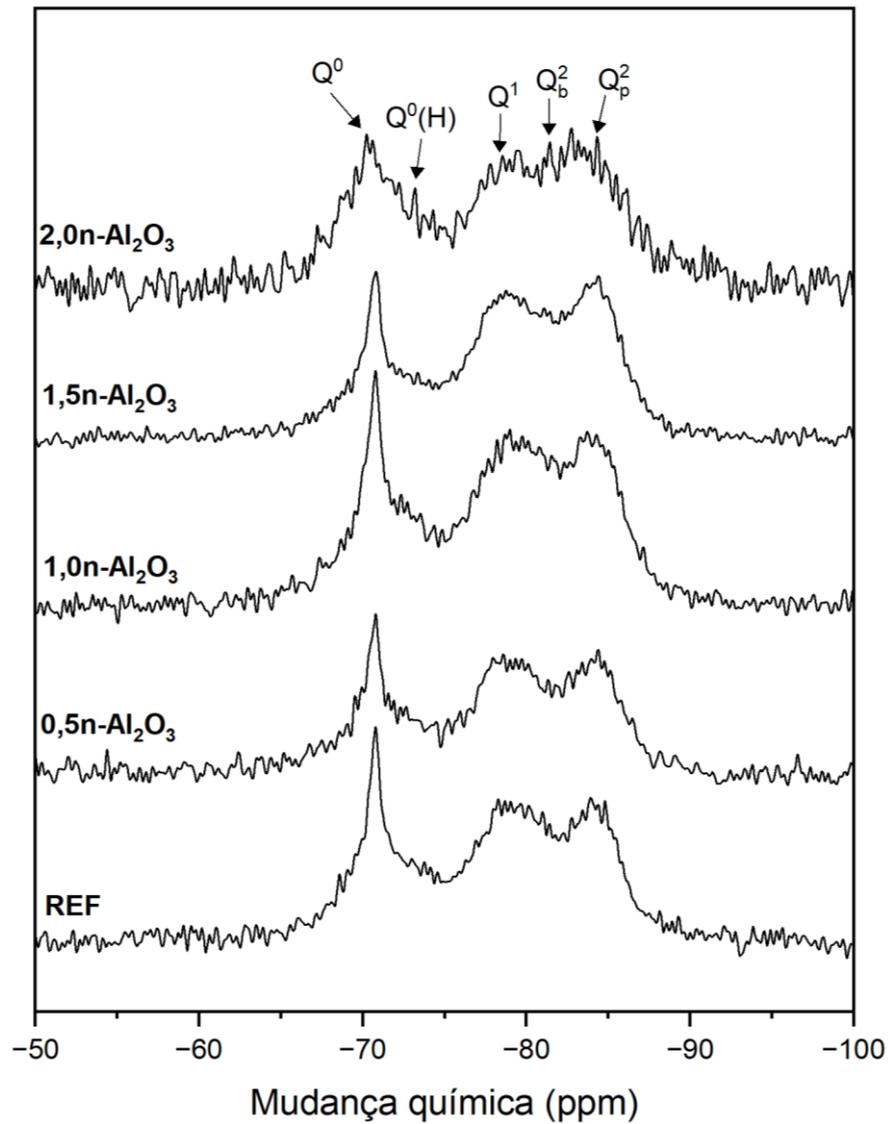


Figura 5.16. Espectros de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 21 dias.

Tabela 5.3. Deconvolução dos picos de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 21 dias.

| Pastas de cimento | Mudança química (ppm) / Intensidade relativa Q^n (%) | | | | | | | | | | α_c | Q^2/Q^1 | C-S-H MCL |
|--------------------------------|--|----------|--------|---------|---------|-------|--------|-------|--------|-------|------------|-----------|-----------|
| | Q^0 | $Q^0(H)$ | Q^1 | Q_b^2 | Q_p^2 | | | | | | | | |
| REF | -70,72 | 25,91 | -73,03 | 9,44 | -78,3 | 23,95 | -81,03 | 15,79 | -83,91 | 24,92 | 50,38 | 1,70 | 6,06 |
| 0,5 n- Al_2O_3 | -70,79 | 25,51 | -72,62 | 12,55 | -78,6 | 25,48 | -81,31 | 15,38 | -83,39 | 26,08 | 46,56 | 1,63 | 5,86 |
| 1,0 n- Al_2O_3 | -70,77 | 23,56 | -74,32 | 11,99 | -78,22 | 20,89 | -81,55 | 16,9 | -83,76 | 26,65 | 50,08 | 2,08 | 6,98 |
| 1,5 n- Al_2O_3 | -70,83 | 18,73 | -73,41 | 11,67 | -78,79 | 27,45 | -82,2 | 17,97 | -84,45 | 24,18 | 57,32 | 1,54 | 5,73 |
| 2,0 n- Al_2O_3 | -70,21 | 20,98 | -73,16 | 13,44 | -78,51 | 21,64 | -81,41 | 13,02 | -82,73 | 30,92 | 51,68 | 2,03 | 6,66 |

Após 90 dias as análises de RMN ^{29}Si indicaram mudanças significativas nas pastas de cimento. Na Figura 5.17 é possível observar a diminuição na intensidade

dos sinais identificados como Q^0 e $Q^0(H)$, que estão associados às fases de C_2S e C_3S . Essas alterações indicam que a adição de $n-Al_2O_3$ favoreceu o avanço da hidratação ao longo do tempo, contribuindo para a redução das fases anidras nas pastas de cimento.

Os valores obtidos a partir das análises de RMN ^{29}Si para o tempo de 90 dias são apresentados na Tabela 5.4. No que diz respeito ao grau de hidratação, as pastas com 0,5% e 2,0% de $n-Al_2O_3$ apresentaram um grau de hidratação superior ao da amostra de referência. O grau de hidratação das amostras com 0,5% e 2,0% de $n-Al_2O_3$ foi de 80,01% e 88,36%, respectivamente, enquanto a amostra de referência registrou 68,21%. Diferentemente do comportamento observado aos 21 dias, onde a amostra com 0,5% de $n-Al_2O_3$ apresentou o menor grau de hidratação entre todas as amostras. Os resultados de 90 dias indicam que a $n-Al_2O_3$ teve um efeito positivo e contribuiu para a continuidade da hidratação das pastas de cimento ao longo do tempo.

A análise do MCL do C-S-H revelou que a adição de $n-Al_2O_3$ influenciou significativamente o seu aumento ao longo do tempo. O MCL das pastas contendo a $n-Al_2O_3$ foi maior em relação à pasta de referência, indicando um aumento na polimerização do C-S-H, o que está diretamente relacionado à melhora das propriedades mecânicas e à resistência química do material. A MCL da amostra de referência foi de 8,55, enquanto as pastas com 0,5% e 2,0% de $n-Al_2O_3$ apresentaram valores de 10,76 e 10,50, respectivamente. Os dados indicam que a $n-Al_2O_3$ atuou como sítio de nucleação para a formação progressiva de C-S-H e de cadeias mais longas, o que pode contribuir para o aumento da resistência mecânica da pasta de cimento.

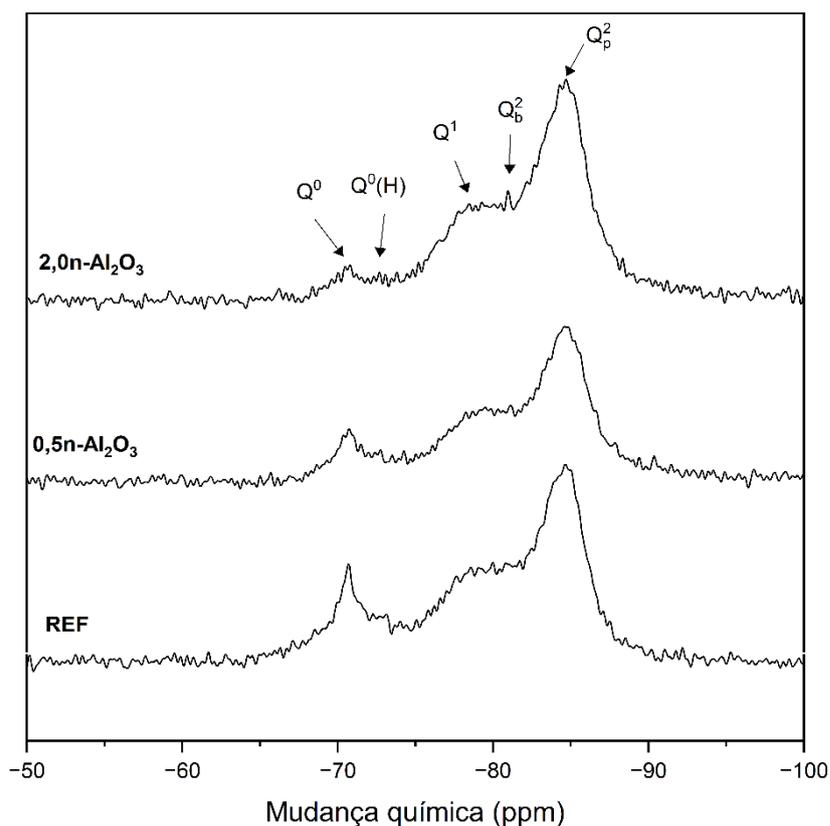


Figura 5.17. Espectros de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 90 dias.

Tabela 5.4. Deconvolução dos picos de RMN ^{29}Si das pastas de cimento após 90 dias.

| Pastas de cimento | 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_b^2 | Q_p^2 | Q^0 | $Q^0(\text{H})$ | Q^1 | Q_b^2 | Q_p^2 | | | |
| REF | -70,70 | 13,50 | -73,13 | 9,14 | -78,57 | 20,31 | -81,70 | 18,90 | -84,65 | 38,15 | 68,21 | 2,81 | 8,55 |
| 0,5 n- Al_2O_3 | -70,71 | 7,46 | -72,74 | 6,77 | -78,19 | 17,73 | -81,09 | 19,32 | -84,55 | 48,72 | 80,01 | 3,84 | 10,76 |
| 2,0 n- Al_2O_3 | -71,78 | 3,97 | -72,68 | 4,32 | -78,44 | 19,42 | -80,97 | 20,50 | -84,70 | 51,79 | 88,36 | 3,72 | 10,50 |

Os espectros de RMN em ^{27}Al para as pastas de cimento após 21 dias são mostrados na Figura 5.18. A banda referente ao Al em coordenação tetraédrica (IV), o qual pode estar associado à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} no C-S-H formando o C-A-S-H, pode-se verificar que a localização, largura e intensidade dos picos variam para as diferentes pastas. A estrutura molecular dos géis C-A-S-H pode ser entendida genericamente como géis C-S-H com inclusões de íons de alumínio e a incorporação

do átomo de Al na estrutura do gel C-A-S-H, ocorre na medida que há um aumento na razão Al/Si e menor razão Ca/Si (Puertas *et al.*, 2011).

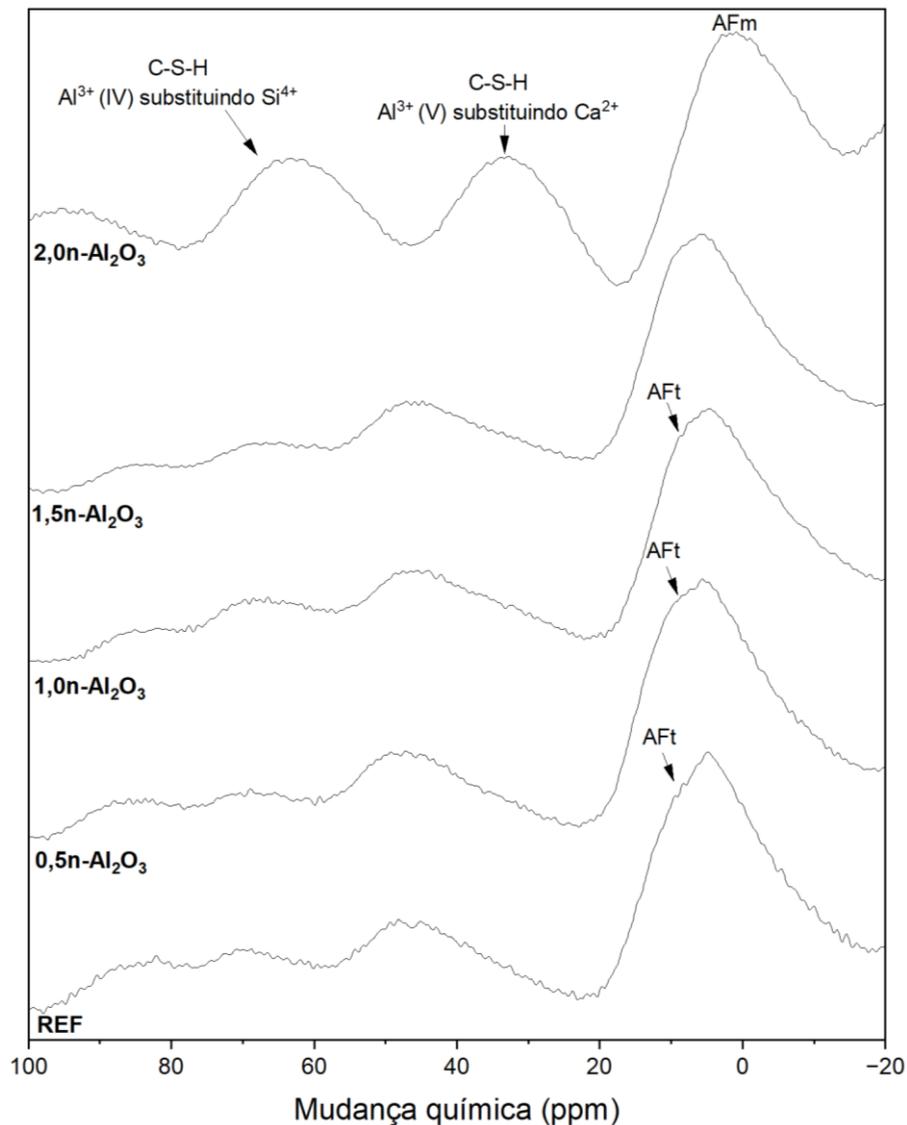


Figura 5.18. Espectros de RMN ^{27}Al das pastas de cimento após 21 dias.

O sinal correspondente ao Al em coordenação pentaédrica (V) é detectado próximo a 36 ppm para a amostra de 2% n- Al_2O_3 . A localização, largura e intensidade desse pico varia nas demais pastas. Faucon *et al.* (1999) já havia observado esse comportamento previamente, onde atribuíram esse deslocamento químico a substituição de Ca^{2+} por Al^{3+} no espaço interlamelar da estrutura do C-S-H.

Na reação com água, forma inicialmente etringita (fase AFt) e posteriormente o monosulfoaluminato (fase AFm), que contém exclusivamente Al coordenado octaedricamente (VI) (Taylor, 1997) e leva a picos em espectros de RMN de ^{27}Al , respectivamente, 8 e 5 ppm. Pode-se notar que o pico atribuído ao AFm está presente em todas as nossas amostras, mas o pico correspondente a AFt não é detectado ou aparece com baixa intensidade nas amostras contendo 1,5% e 2,0% de n- Al_2O_3 .

Após 90 dias as análises de RMN ^{27}Al indicaram mudanças significativas nas pastas de cimento, como ilustra a Figura 5.19. Nas amostras com n- Al_2O_3 , não é possível observar o pico correspondente a fase AFt. À medida que o tempo avança e a hidratação continua, a etringita se transforma em AFm, que é um composto mais estável em estágios posteriores de hidratação. Na amostra referência há ainda a presença de um pequeno sinal nos 90 dias de AFt, isso indica que a fase não foi completamente convertida para AFm ou ocorreu a formação da etringita tardia.

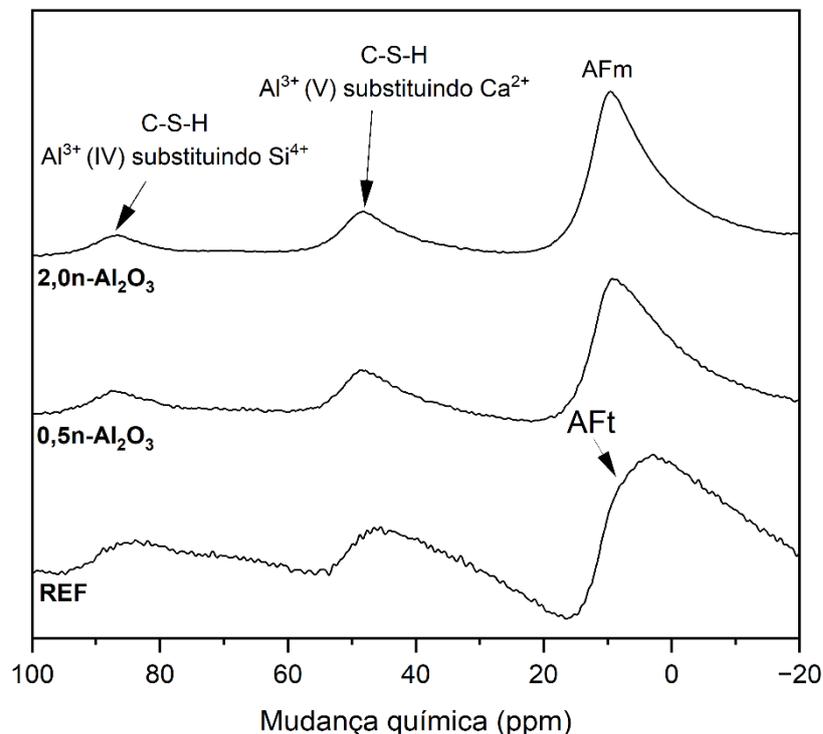


Figura 5.19. Espectros de RMN ^{27}Al das pastas de cimento após 90 dias.

Além disso, os picos localizados na região de 50-20 ppm e 80-50 ppm, correspondentes ao Al V e Al IV apresentaram uma variação na intensidade, assim sugerindo uma contínua reorganização da estrutura do C-S-H devido a adição de n-Al₂O₃ e o progresso do processo de hidratação das pastas de cimento.

A quantificação a partir da deconvolução dos picos por ²⁷Al é mais complexa que para ²⁹Si. Dessa forma, sugere-se que um estudo mais aprofundado de RMN ²⁷Al seja realizado em trabalhos futuros.

5.8. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.20 apresenta os espectros de DRX das amostras após 21 dias. Todas as amostras exibem picos característicos de CH, um dos principais produtos da hidratação do cimento. No entanto, as amostras contendo n-Al₂O₃ os picos de difração apresentaram uma menor intensidade em comparação com a amostra referência. Esse comportamento sugere que a n-Al₂O₃ reagiu com o CH, consumindo-o por meio das reações pozolânicas e, possivelmente, contribuindo para a formação de C-S-H. Além disso, observa-se a presença de picos correspondentes ao C₂S e C₃S, indicando que a hidratação não ocorreu completamente. Esses resultados estão em conformidade com os resultados de RMN ²⁹Si, que também mostraram a presença dos silicatos anidros.

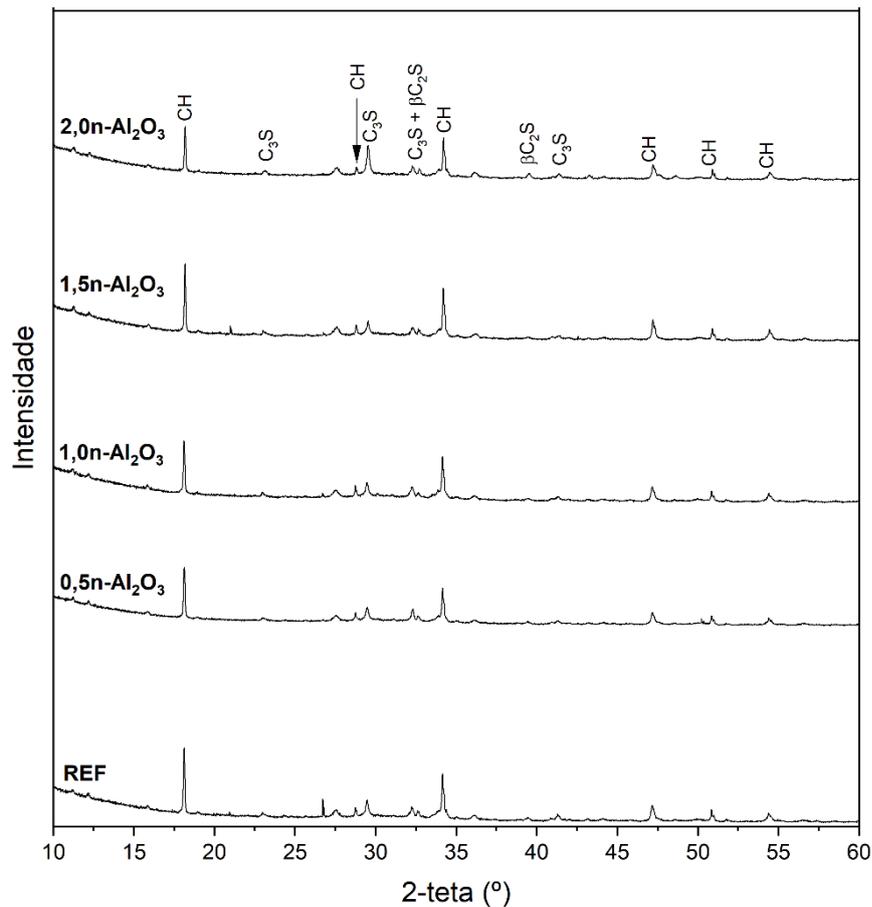


Figura 5.20. Espectro de DRX das pastas de cimento após 21 dias.

A Figura 5.21 apresenta os espectros de DRX das pastas de cimento após 90 dias. Comparando com os espectros obtidos aos 21 dias, ainda são observados picos correspondentes as fases residuais de silicatos anidros. No entanto, a amostra contendo 2% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresenta esses picos com menor intensidade, o que sugere maior hidratação nessa composição. Esse comportamento também foi identificado na análise de RMN ^{29}Si das amostras aos 90 dias, reforçando a influência da nanopartícula no progresso da hidratação ao longo do tempo. Além disso, os picos de CH continuam presentes, mas com menor intensidade nas amostras contendo $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugerindo a continuidade das reações pozolânicas e o seu consumo progressivo. Esses resultados indicam que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode influenciar a cinética de hidratação e a formação de produtos cimentícios ao longo do tempo.

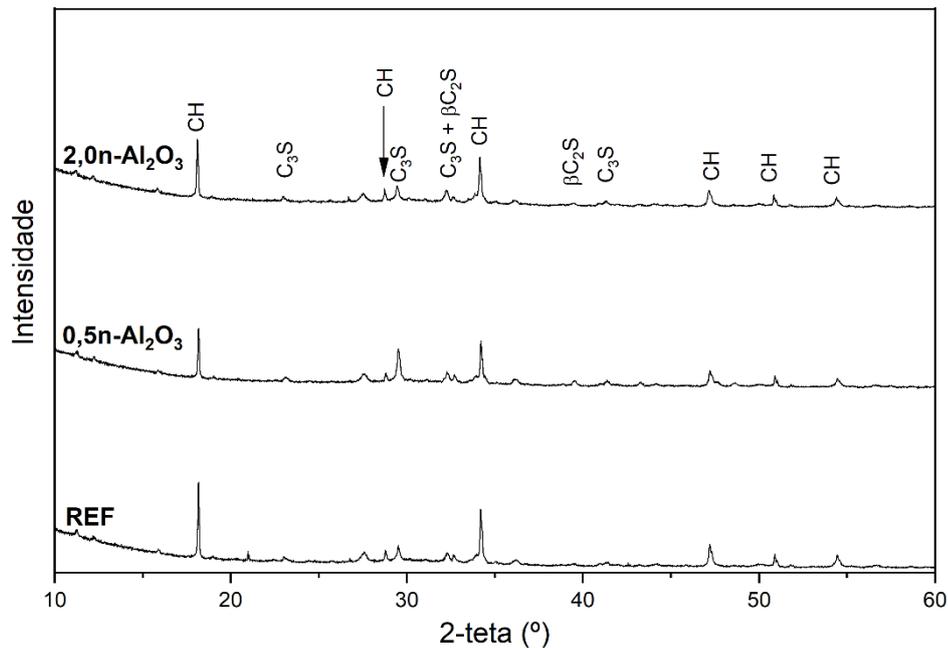


Figura 5.21. Espectro de DRX das pastas de cimento após 90 dias.

5.9. Resistência à Compressão

A Figura 5.22 mostra os resultados do ensaio de resistência a compressão para as pastas de cimento antes de serem expostas a solução salina saturada de CO_2 . Ao analisar os resultados aos 21 dias, observa-se que a adição de 0,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultou em uma redução de 24,4% na resistência em relação a pasta referência. Entretanto, as pastas contendo 1%, 1,5% e 2% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostram um aumento progressivo na resistência à compressão, com variações de aproximadamente -2,3%, 11% e 42%, respectivamente. Esses resultados sugerem uma dispersão adequada das nanopartículas, que atuam no preenchimento dos poros da matriz cimentícia, promovendo a densificação da microestrutura. Além disso, a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ contribui para a hidratação do cimento, devido à sua atividade pozolânica, o que resulta em uma melhora nas propriedades mecânicas das pastas.

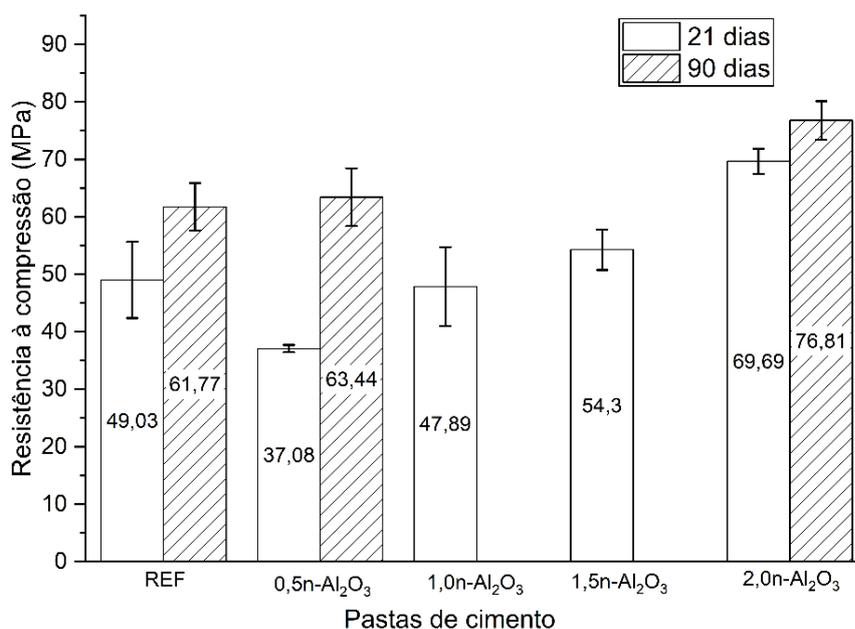


Figura 5.22. Resistência à compressão das pastas de cimento antes da exposição à solução salina saturada de CO₂.

Aos 90 dias, todas as amostras apresentaram um aumento na resistência em relação aos 21 dias, evidenciando o avanço das reações de hidratação. A pasta referência apresentou resistência de 61,77 MPa, enquanto a pasta contendo 0,5% de n-Al₂O₃, que inicialmente havia apresentado uma resistência inferior à referência aos 21 dias, alcança 63,44 MPa aos 90 dias, representando um aumento de 2,7%. A pasta com 2% de n-Al₂O₃, obteve o maior valor de resistência a compressão, um ganho de 24% em relação a referência. Esses resultados ao longo do tempo, mostram o efeito positivo da adição das nanopartículas, ocorrendo o preenchimento dos poros da matriz, densificando a microestrutura e melhorando as propriedades mecânicas.

Os resultados do ensaio de resistência a compressão das pastas de cimento após a exposição a solução salina saturada de CO₂ são mostrados na Figura 5.23. Após exposição no tempo de 21 dias, todas as amostras com a nanopartícula apresentaram uma redução na resistência em comparação com a pasta referência. No entanto, a pasta com 1% de n-Al₂O₃ foi a que mostrou a menor diferença, apresentando uma redução de 5,84%. Já as pastas com 0,5%, e 1,5% de n-Al₂O₃ apresentaram as maiores reduções entre as pastas com n-Al₂O₃, com 21,9% e 17,2%,

respectivamente. A pasta com 2% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma redução de 12,9% em relação a pasta referência.

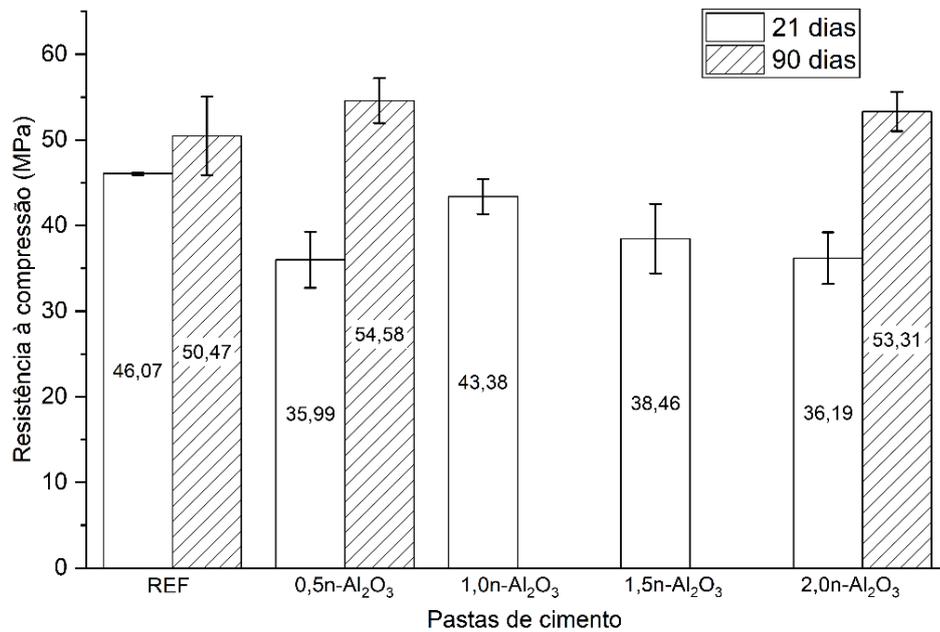


Figura 5.23. Resistência à compressão das pastas de cimento após exposição à solução salina saturada de CO_2 .

Aos 90 dias, as pastas apresentaram um aumento na resistência a compressão em comparação aos resultados obtidos aos 21 dias. A pasta de referência alcançou 50,47 MPa, mostrando a continuidade do processo de hidratação. A pasta de cimento com 0,5% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ registrou o maior aumento em relação aos 21 dias, atingindo 54,58 MPa, correspondendo a um aumento de 8,1% em relação a pasta referência. Já a pasta com 2% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ também apresentou um aumento considerável em relação aos 21 dias, atingindo 53,31 MPa, um aumento de 17,5% comparado à referência. Esses resultados de resistência nas pastas contendo a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica que as reações pozolânicas e a densificação da matriz foram mais eficazes em períodos mais longos, resultando na melhoria das propriedades mecânicas.

Schemmer (2020), ao realizar seu estudo com a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ e utilizando água como meio de exposição, obteve os seguintes valores de resistência à compressão no tempo de 21 dias: 55,69 MPa para a pasta referência, 53,95 MPa para

a pasta de cimento com 0,5% n-Al₂O₃ e 81,04 MPa para a pasta com 1,5% n-Al₂O₃. No presente estudo, para o mesmo tempo e nas mesmas formulações, foram obtidos os valores de 49,03 MPa para a pasta referência, 12% inferior à de Schemmer (2020), 37,08 MPa para a pasta com 0,5% de n-Al₂O₃, redução de 31% e 54,30 MPa para a pasta com 1,5% de n-Al₂O₃, uma redução de 33%.

Para as amostras expostas a água saturada com CO₂, os valores obtidos foram: 61,49 MPa para a pasta referência, 59,99 MPa para a pasta com 0,5% n-Al₂O₃ e 57,48 MPa para a pasta com 1,5% de n-Al₂O₃. Já no presente estudo, os valores correspondentes foram 46,07 MPa, 35,99 MPa e 38,46 MPa, respectivamente, representando reduções de 25%, 40% e 33% em relação aos resultados de Schemmer (2020). Dessa forma, observa-se que as pastas de cimento do presente estudo apresentaram valores inferiores de resistência a compressão em comparação aos do estudo de Schemmer (2020). Uma possível explicação para essa diferença está relacionada ao tempo de dispersão das nanopartículas. No estudo de Schemmer (2020), o método de dispersão da n-Al₂O₃ envolveu um tempo total de 15 minutos, com um intervalo de 1 minuto após 5 minutos de dispersão. Por outro lado, no presente estudo, o método utilizado consistiu em três ciclos de 1 minuto de dispersão, com intervalos de 1 minuto entre cada ciclo. Essa diferença no tempo pode influenciar a dispersão da nanopartícula nas pastas, impactando os resultados de resistência à compressão.

Além disso, Schemmer (2020) também observou que, após o ensaio de resistência à compressão, houve descolamento da camada de dissolução da portlandita, caracterizada por sua elevada porosidade, localizada à frente da camada carbonatada. No entanto, no presente estudo, essa camada de dissolução da portlandita não foi observada de forma tão evidente. Isso se deve ao fato de que os estágios de degradação não estavam tão avançados, uma vez que o meio salino não é tão agressivo quanto a água. Como resultado, o aspecto da fratura sob compressão foi bastante distinto do que se observa na presença de água, sem o descolamento de camada mencionado. Os corpos de prova, neste estudo, apresentaram fraturas sob tensões de compressão com características normais de ruptura para pastas de cimento submetidas a ensaios de resistência à compressão conforme pode ser observado na Figura 5.24.



Figura 5.24. Amostra de 0,5% n-Al₂O₃ após reação com CO₂, destacando o mecanismo de fratura observado no ensaio de resistência à compressão.

6. CONCLUSÕES

A análise das pastas de cimento contendo $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ demonstrou efeitos positivos dessa nanopartícula nas propriedades microestruturais e de hidratação ao longo do tempo. A diminuição do diâmetro de espalhamento devido ao aumento da superfície específica, não comprometeu o desempenho da pasta de cimento. Os resultados obtidos por meio das análises evidenciaram que a presença da $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a hidratação do cimento, resultando em alteração na formação dos produtos cimentícios.

As análises de FTIR das amostras da pasta de cimento com e sem $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, após 21 e 90 dias, revelaram que a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ promove reações pozolânicas, reduzindo a quantidade de CH e aumentando a polimerização do gel C-S-H, o que contribui para a melhoria da hidratação da pasta de cimento.

Os espectros de DRX das pastas de cimento mostraram os picos característicos de CH. Nas amostras contendo $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, esses picos apresentam menor intensidade quando comparado a amostra referência. Esses resultados sugerem que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ influencia a cinética de hidratação, promovendo um consumo progressivo de CH e indicam a reação pozolânica entre a nanopartícula e o CH.

Os resultados de RMN mostraram que adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificou a estrutura do C-S-H. A RMN ^{27}Al indicou a incorporação do alumínio na cadeia do C-S-H promovendo a formação de C-A-S-H. Já a RMN ^{29}Si revelou que a adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ influenciou a estrutura do C-S-H, favorecendo o seu aumento. A pasta contendo 1,5% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou o maior grau de hidratação e as pastas com 1,0 e 2,0% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram o maior comprimento médio da cadeia de C-S-H (MCL), indicando que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a sua formação. Após 90 dias, as pastas com 0,5 e 2,0% de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram o maior grau de hidratação. Esse resultado confirma que a $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a hidratação ao longo do tempo e contribui para a evolução da microestrutura da pasta de cimento.

Os resultados de resistência a compressão das pastas de cimento, tanto antes quanto após a exposição a solução salina saturada de CO_2 , demonstraram um impacto positivo da adição de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas propriedades mecânicas da pasta de

cimento. Especificamente, após 90 dias, a resistência a compressão aumentou em todas as amostras. Após a hidratação, o destaque foi para a amostra com 2,0% de n-Al₂O₃, que apresentou uma resistência à compressão 24,3% maior que a referência. Após a exposição a solução salina saturada com CO₂, o maior aumento foi da pasta com 0,5% de n-Al₂O₃ (8,1%). Estes resultados podem ser atribuídos a nanopartícula, que contribui para continuidade das reações de hidratação e, conseqüentemente, na melhoria das propriedades mecânicas.

Dessa forma, a adição de n-Al₂O₃ favorece as reações de hidratação e da formação dos produtos cimentícios, principalmente através das reações pozolânicas, consumindo o CH e formando maior quantidade de C-S-H, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas e na resistência química da pasta de cimento. Esses resultados são especialmente relevantes para aplicações em ambientes de alta temperatura e pressão, como no armazenamento geológico de CO₂.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de outros nanomateriais na pasta de cimento classe G em solução salina saturada de CO₂ sob condições de armazenamento geológico, como grafeno, nanotubo de carbono, entre outros;
- Realizar estudo com tempo de exposição superior a 90 dias em solução salina saturada de CO₂;
- Estudar a influência da incorporação de aditivos nas pastas de cimento classe G na presença de n-Al₂O₃;
- Realizar um estudo sobre a reologia da pasta de cimento classe G com adição de n-Al₂O₃;
- Realizar um estudo mais aprofundado sobre a RMN ²⁷Al na pasta de cimento classe G com adição de n-Al₂O₃.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, Khizar et al. A review on cement degradation under CO₂-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1149-1157, 2015.

AGBASIMALO, Nnamdi; RADONJIC, Mileva. Experimental study of the impact of drilling fluid contamination on the integrity of cement–formation interface. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 136, n. 4, p. 042908, 2014.

ALARCON-RUIZ, Lucia et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete research**, v. 35, n. 3, p. 609-613, 2005.

API- **American Petroleum Institute**. Specification for Cements and Materials for Well Cementing: Specification. API SPEC 10A. Washington, 2019. 78 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697. Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739. Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 12p.

AURORA, Vijeta et al. Separation and sequestration of CO₂ in geological formations. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 647-656, 2019.

AYDIN, Gokhan; KARAKURT, Izzet; AYDINER, Kerim. Evaluation of geologic storage options of CO₂: Applicability, cost, storage capacity and safety. **Energy Policy**, v. 38, n. 9, p. 5072-5080, 2010.

BACHU, Stefan; ADAMS, Jennifer 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, n. 20, p. 3151-3175, 2003.

BACHU, Stefan. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into

the CO₂ phase space. **Energy Conversion and management**, v. 43, n. 1, p. 87-102, 2002.

BAI, Mingxing et al. Well completion and integrity evaluation for CO₂ injection wells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 556-564, 2015.

BALZA, A. et al. Nanoparticles usage tendencies in cementing systems for hydrocarbon wells. In: **Conference; XIII International Congress on the Chemistry of Cement; 2011-07-03; 2011-07-08**. Instituto de Ciencias de La Construcción "Eduardo Torroja" CSIC, 2011. p. 78--.

BARAGWIHA, Michael Boniface et al. Influence of Various Nanomaterials on the Rheology and Hydration Kinetics of Oil Well Cement. **Materials**, v. 16, n. 19, p. 6514, 2023.

BARBHUIYA, Salim; MUKHERJEE, Shaswata; NIKRAZ, Hamid. Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 189-193, 2014.

BARLET-GOUEDARD, Veronique et al. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂-resistant cement. **Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP**, v. 62, n. 3, p. 325-334, 2007.

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

BARLET-GOUÉDARD, V. et al. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **International journal of greenhouse gas control**, v. 3, n. 2, p. 206-216, 2009.

BARNES, P.; Bensted, J. *Structure and Performance of Cements* (2nd ed.). CRC Press. (2002).

BATISTA, G. dos S. et al. Chemical resistance and mechanical properties of nanosilica addition in oil well cement. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, p. 107742, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107742>

BATISTA, G. dos S., TAKIMI, A.S., COSTA, E.M. da, Hardened oil well cement paste modified with $\text{TiO}_2@SiO_2$ nanoparticles: physical and chemical properties. **Construct Building Materials**, 367, 130282, 2023.

BENSON, S. et al. In **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

BOSQUE, Isabel Fuencisla Sáez Del. **Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento**. 2012. Tese de Doutorado. Universidad Autónoma de Madrid.

BRANDL, Andreas et al. Cementing solutions for corrosive well environments. **SPE Drilling & Completion**, v. 26, n. 02, p. 208-219, 2011.

BU, Yuhuan et al. Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 39-48, 2016.

BU, Yuhuan et al. Effect of colloidal nanosilica on early-age compressive strength of oil well cement stone at low temperature. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 690-696, 2018.

CARDE, Christophe; FRANCOIS, Raoul. Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. **Cement and concrete composites**, v. 21, n. 3, p. 181-188, 1999.

CAREY, J. William et al. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO_2 exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International journal of greenhouse gas control**, v. 1, n. 1, p. 75-85, 2007.

CCS BRASIL. 1º Relatório Anual de CCS no Brasil. 2023. 43p.

CENTURIONE, Sergio Luiz. **A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos**. 1999. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CINCOTTO, M.A. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, G.C. (ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011, v.1, p.381-413.

COLAK, Adnan. Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 4, p. 585-593, 2003.

CROW, Walter *et al.* Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 2, p. 186–197, 2009.

DAI, Tian *et al.* Effects of nanoparticles on mechanical and microstructural properties of cement composite pastes at high temperature and high pressure. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 230, p. 212262, 2023.

DALLA VECCHIA, Felipe *et al.* Wellbore integrity in a saline aquifer: Experimental steel-cement interface degradation under supercritical CO₂ conditions representative of Brazil's Parana basin. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 98, p. 103077, 2020.

DALLA VECCHIA, Felipe. Avaliação da degradação por CO₂ supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo. Porto Alegre. 2009. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

DANDEKAR, A. Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

DELGADO, Ana H.; PAROLI, Ralph M.; BEAUDOIN, James J. Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 8, p. 970-976, 1996.

DESHPANDE, Abhimanyu; PATIL, Rahul. Applications of nanotechnology in oilwell cementing. In: **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**. SPE, 2017. p. D041S039R002.

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

DUGUID, Andrew; SCHERER, George W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. **International journal of greenhouse gas control**, v. 4, n. 3, p. 546-560, 2010.

DUGUID, Andrew; CAREY, J. William; BUTSCH, Robert. Well integrity assessment of a 68 year old well at a CO₂ injection project. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5691-5706, 2014.

ENGELHARDT, Günter; MICHEL, Dieter. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. 1987.

FAKOYA, Muili Feyisitan; SHAH, Subhash Nandlal. Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. **Petroleum**, v. 3, n. 4, p. 391-405, 2017.

FAUCON, P. et al. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C– S– H) depending on their Ca/Si ratio. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7796-7802, 1999.

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. **Engineering Journal**, v. 53, n. 8–9, p. 53–59, 1970.

FERNÁNDEZ-CARRASCO, Lucia et al. Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials. **Infrared spectroscopy–Materials science, engineering and technology**, v. 510, 2012.

GARCIA-LODEIRO, Inés et al. Mineralogical and microstructural alterations in a portland cement paste after an accelerated decalcification process. **Cement and Concrete Research**, v. 140, p. 106312, 2021.

GARTNER, Ellis M. et al. Hydration of Portland cement. **Structure and performance of cements**, v. 2, p. 57-113, 2002.

GASDA, Sarah E.; BACHU, Stefan; CELIA, Michael A. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental geology**, v. 46, p. 707-720, 2004.

GLOBAL CCS INSTITUTE. CCS Explained: The Basics. Disponível em: <<https://www.globalccsinstitute.com/resources/ccs-101-the-basics/>>. Acesso em 25 de março de 2024.

GOBBO, Luciano de Andrade. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. doi: <https://doi.org/10.11606/D.44.2003.tde-09102003-112552>

HASTENPFLUG, Daniel. Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO₂: influência na resistência à degradação por ataque ácido. Porto Alegre. 2012. Tese. (Doutorado 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.

HAWKES, Christopher D.; GARDNER, Craig. Pressure transient testing for assessment of wellbore integrity in the IEAGHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 16, p. S50–S61, 2013.

HEIKAL, Mohamed; ISMAIL, M. N.; IBRAHIM, N. S. Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al₂O₃ nano-particles. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 232-242, 2015.

HEUKAMP, F. H.; ULM, F.-J.; GERMAINE, J. T. Mechanical properties of calcium-leached cement pastes: triaxial stress states and the influence of the pore pressures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 767-774, 2001.

HIBBELER, Jeff et al. Using Alternative Sources of Oilwell Cement. In: **IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition**. SPE, 2000. p. SPE-62746-MS.

HIDALGO, A. et al. Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature: Part I: Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 63-70, 2007.

HUANG, C. K.; KERR, Paul F. Infrared study of the carbonate minerals. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 45, n. 3-4, p. 311-324, 1960.

HUGHES, Trevor L. et al. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 3, p. 91-104, 1995.

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

IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647

JENNINGS, Hamlin M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 275–289, 2008.

JEONG, Yeon Jong; YOUM, Kwang Soo; YUN, Tae Sup. Effect of nano-silica and curing conditions on the reaction rate of class G well cement exposed to geological CO₂-sequestration conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 208-216, 2018.

JOHN, Elisabeth; LOTHENBACH, Barbara. Cement hydration mechanisms through time—a review. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 24, p. 9805-9833, 2023.

KANTRO, D.L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – A miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KETZER, João Marcelo Medina *et al.* (org.). **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO₂ = Brazilian atlas of CO₂ capture and geological storage**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2016. 95 p. ISBN 9788539707652.

KHAN, Fahad et al. Application of titanium dioxide nanoparticles for the design of oil well cement slurry—a study based on compressive strength, setting time and rheology. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 1666-1682, 2023.

KIRCHHEIM, Ana Paula. **Aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. Tese: doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, 2008.

KNAPEN, Elke. Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers. **Katholieke Universiteit Leuven**, 2007.

KUTCHKO, Barbara G. et al. Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 13, p. 4787-4792, 2007.

KUTCHKO, Barbara G. et al. Rate of CO₂ attack on hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 16, p. 6237-6242, 2008.

LAUDET, Jean-Benoît et al. The behavior of oil well cement at downhole CO₂ storage conditions: Static and dynamic laboratory experiments. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5251-5258, 2011.

LÉCOLIER, E.; RIVEREAU, A., LE SAOÛT, G.; AUDIBERT-HAYET, A. Durability of Hardened Portland Cement Paste Usef for Oil well Cementing. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, vol. 62, 3, p. 335-345, 2007.

LEDESMA, Roger B. **Blendas Cimentícias 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. (Doutorado 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.

LEDESMA, Roger B. *et al.* Zeolite and fly ash in the composition of oil well cement: Evaluation of degradation by CO₂ under geological storage condition. **Journal of**

Petroleum Science and Engineering, v. 185, n. July 2019, p. 106656, 2020.
Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410519310770>.

LE SAOUT, Gwenn et al. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures: Part I. Class G oil well cement. **Cement and concrete research**, v. 36, n. 1, p. 71-78, 2006.

LESTI, M.; TIEMEYER, C.; PLANK, J. CO₂ stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. **Cement and concrete research**, v. 45, p. 45-54, 2013.

LI, Ming et al. Mechanical properties and microstructure of oil well cement stone enhanced with Tetra-needle like ZnO whiskers. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 59-67, 2017.

LI, Pengpeng et al. Regulation of oil well cement paste properties by nanoclay: Rheology, suspension stability and hydration process. **Construction and Building Materials**, v. 377, p. 131049, 2023.

LI, Zhenhua et al. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. **Materials Letters**, v. 60, n. 3, p. 356-359, 2006.

LIU, Kaiqiang et al. Evolution of pore structure of oil well cement slurry in suspension–solid transition stage. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 382-398, 2019.

LU, Hu et al. Enhancing anti-carbonation properties of oil well cement slurry through nanoparticle and cellulose fiber synergy. **Construction and Building Materials**, v. 450, p. 138578, 2024.

MAAGI, Mtaki T.; LUPYANA, Samwel D.; JUN, Gu. Nanotechnology in the petroleum industry: Focus on the use of nanosilica in oil-well cementing applications-A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 193, p. 107397, 2020.

MAAGI, Mtaki Thomas; PIN, Gan; JUN, Gu. Influence of nano-TiO₂ on the wellbore shear bond strength at cement-formation interface. **Upstream Oil and Gas Technology**, v. 5, p. 100016, 2020.

MAAGI, Mtaki Thomas; JUN, Gu. Effect of the particle size of nanosilica on early age compressive strength in oil-well cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120393, 2020.

MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Oxford: Pergamon, Elsevier Science, 2002.

MAHMOUD, Ahmed Abdulhamid; ELKATATNY, Salaheldin. Mitigating CO₂ reaction with hydrated oil well cement under geologic carbon sequestration using nanoclay particles. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 68, p. 102902, 2019.

MAHMOUD, Ahmed Abdulhamid et al. Influence of nanoclay content on cement matrix for oil wells subjected to cyclic steam injection. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1452, 2019.

MÉDUCIN, Fabienne et al. Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H₂O/Ca₃SiO₅. **C. R. Acad. Sci Paris**. p. 801-804, 2001.

MEHAIRI, Ahmed G.; HUSEIN, Maen M. Enhancement of cement properties by means of in situ grown nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 261, p. 120496, 2020.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials**. 3. ed. The McGraw-Hill Companies, 2006. 684p.

MEREDITH, P. et al. Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy. **Journal of materials science**, v. 39, p. 997-1005, 2004.

MICHAUX, Michel; NELSON, Erik B.; VIDICK, Benoit. Chemistry and Characterization of Portland Cement. **Developments in Petroleum Science**, v. 28, p. 2-1-2-17, 1990.

MORAES, M. **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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais-PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 110 p., 2012.

MORAES, M. Efeito da adição de nanopartículas pozolânicas nas propriedades e estrutura da pasta de cimento classe G em meios ricos em CO₂. 2016. Tese. (Doutorado 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.

MORAES, Martimiano K.; COSTA, Eleani M. da. Effect of adding organo-modified montmorillonite nanoclay on the performance of oil-well cement paste in CO₂-rich environments. *Cement and Concrete Composites*, v. 127, p. 104400, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946521004662>.

MULLER, Arnaud Charles Albert. **Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by 1H NMR**. 2014. 182 f. - Escola Politécnica Federal de Lausana, 2014.

NAZARI, Ali; RIAHI, Shadi. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 3, p. 1183-1191, 2011.

NELSON, Erik B; GUILLOT, Dominique. **Well Cementing**. 2. ed. Texas: Schlumberger, 2006.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. Fifthed. Harlow, United Kingdom: Pearson Education Limited, 2018.

NOBRE, Thiago Ricardo Santos et al. Caracterização de fases de cimento Portland por meio das técnicas de difratometria de raios x e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si no estado sólido. **Revista IPT**, v. 6, n. 19, p. 67-88, 2022.

ODLER, Ivan. Hydration, setting and hardening of Portland cement. **Lea's Chemistry of cement and concrete**, 1998.

OMOSEBI, Omotayo et al. Investigating temperature effect on degradation of well cement in HPHT carbonic acid environment. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 1344-1362, 2015.

PANG, Xueyu; BOUL, Peter J.; JIMENEZ, Walmy Cuello. Nanosilicas as accelerators in oilwell cementing at low temperatures. **SPE Drilling & Completion**, v. 29, n. 01, p. 98-105, 2014.

PANG, X., Jimenez, W.C. Iverson, B.J. Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement. *Cement and Concrete Research*, 54, 69–7, 2013.

PAUL, Suvash Chandra et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 1019-1034, 2018.

PATIL, Rahul; DESHPANDE, Abhimanyu. Use of nanomaterials in cementing applications. In: **SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition**. SPE, 2012. p. SPE-155607-MS.

PETRUCCI, Eladio GR. **Concreto de cimento Portland**—14ª edição. São Paulo: Globo, 2005.

PIKŁOWSKA, Anna; ZIAJA, Jan; KREMIENIEWSKI, Marcin. Influence of the addition of silica nanoparticles on the compressive strength of cement slurries under elevated temperature condition. **Energies**, v. 14, n. 17, p. 5493, 2021.

PUERTAS, Francisca et al. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043-2056, 2011.

POWERS, Treval C.; BROWNYARD, Theodore L. **Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste**. Reprinted. Cornell University: Portland Cement Association, 1948.

RAMACHANDRAN, V. S. et al. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: William Andrew, 2002.

RICHARD, Thierry et al. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, n. 1, p. 125-136, 2006.

RICHARDSON, Ian G. The calcium silicate hydrates. **Cement and concrete research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.

RICHARDSON, I. G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 9, p. 1733-1777, 2004.

SANTRA, Ashok; SWEATMAN, Ronald. Understanding the long-term chemical and mechanical integrity of cement in a CCS environment. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5243-5250, 2011.

SANTRA, Ashok; BOUL, Peter J.; PANG, Xueyu. Influence of nanomaterials in oilwell cement hydration and mechanical properties. In: **SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition**. SPE, 2012. p. SPE-156937-MS.

SCHEMMER, Luana B. Análise da degradação por CO₂ em cimento classe G com nanoalumina para aplicações em poços de armazenamento geológico de carbono. Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SCHEMMER, Luana Bottoli 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**, v. 224, p. 211602, 2023.

SHAH, Vineet et al. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184-197, 2018.

SOLTANIAN, Hamid et al. Fe₂O₃ nanoparticles improve the physical properties of heavy-weight wellbore cements: A laboratory study. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 695-701, 2015.

TARIQ, Zeeshan; MURTAZA, Mobeen; MAHMOUD, Mohamed. Effects of nanoclay and silica flour on the mechanical properties of class G cement. **ACS omega**, v. 5, n. 20, p. 11643-11654, 2020.

TANG, Zhengjie et al. Influence of cellulose nanoparticles on rheological behavior of oil well cement-water slurries. **Materials**, v. 12, n. 2, p. 291, 2019.

TAYLOR, Harry FW et al. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, H. F. W.; GOLLOP, R. S. Some chemical and microstructural aspects of concrete durability. **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**, p. 177, 1997.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, 2001.

VAN DER MEER, Bert. Carbon dioxide storage in natural gas reservoir. **Oil & gas science and technology**, v. 60, n. 3, p. 527-536, 2005.

VILLAIN, Géraldine; THIERY, Mickaël; PLATRET, Gérard. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and concrete research**, v. 37, n. 8, p. 1182-1192, 2007.

VIPULANANDAN, C.; MOHAMMED, A. Smart cement compressive piezoresistive, stress-strain, and strength behavior with nanosilica modification. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 47, n. 2, p. 1479-1501, 2019.

ZHAN, Bao Jian; XUAN, Dong Xing; POON, Chi Sun. The effect of nanoalumina on early hydration and mechanical properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 169-176, 2019.

ZHANG, Chunmei et al. Effects of plasma-treated rock asphalt on the mechanical properties and microstructure of oil-well cement. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 163-173, 2018.

ZHANG, Chunmei et al. The influence of sulfonated asphalt on the mechanical properties and microstructure of oil well cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 438-445, 2017.

YLMÉN, Rikard; JÄGLID, Ulf. Carbonation of Portland cement studied by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 7, p. 119-125, 2013.

YLMÉN, Rikard et al. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 433-439, 2009.

YUN, Jiaqi et al. Enhancement of mechanical properties of oil well cement by nano-SiO₂/h-BN. **Journal of Building Engineering**, v. 76, p. 107115, 2023.



CSN Cimentos Brasil S.A. - FABRICA CANTAGALO

ENSAIOS EM CIMENTO PORTLAND PARA POÇOS DE PETRÓLEO

ANEXO - 1

| RELATÓRIO DE ENSAIO N°: | | 078 | | Resultados referentes aos ensaios conforme a norma NBR 9831 | | INFORMAÇÕES DO LOTE DE PRODUÇÃO | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----|---|-------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------------------------|--|------------------------|--|------|--|--|--|
| MARCA: | | CSN Cimentos Brasil S/A | | CIMENTO: | | Cimento CPP Classe G - ARS | | DATA DA PRODUÇÃO | | QUANTIDADE (t) | | BATELADA | | | | | | |
| INTERESSADO / CLIENTE: | | Petróleo Brasileiro S/A | | | | | | 17-fev-24 | | 18-fev-24 | | 1.118 | | 078 | | | | |
| LOTES (t) | CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E REOLÓGICAS | | | | | | | | | | CARACTERIZAÇÕES FÍSICO / QUÍMICA | | | | | | | |
| | BOMBEABILIDADE (Uc) | | | | TE (min) | AL (%) | TEMP (°F) | GI lbf/100ft ² | GF lbf/100ft ² | VP cP | LE lbf/100ft ² | ENSaios E ANALISES | Limites NBR 9831 | Resultados (%) | | | | |
| NBR 9831 | INICIAL | 25% | 50% | 75% | Cons. Max 15-30min ≤ 30 | 90-120 | 80 125 | ≤ 25 ≤ 25 | ≤ 35 ≤ 35 | ≤ 55 ≤ 55 | 30-70 30-80 | P.F. SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO SO ₃ Na ₂ O K ₂ O Eq. Na ₂ O CaO Livre R.I. M.S. M.A. F.S.C. C ₃ S C ₂ S C ₃ A C ₄ AF 2C ₃ A+C ₄ AF | < 3,00 | 0,80 21,1 3,8 4,6 64,2 1,3 2,6 0,2 0,4 0,5 0,7 0,53 | | | | |
| 1 | 0 - 129 | 13 | 14 | 38 | 13 | 91 | 80 125 | 16 18 | 19 28 | 38 27 | 38 43 | | | | | | | |
| 2 | 129 - 262 | 12 | 16 | 41 | 12 | 93 | 80 125 | 17 17 | 18 22 | 37 24 | 37 35 | | | | | | | |
| 3 | 262 - 403 | 11 | 18 | 46 | 12 | 90 | 80 125 | 19 15 | 18 18 | 32 26 | 37 37 | | | | | | | |
| 4 | 403 - 545 | 10 | 13 | 41 | 11 | 96 | 80 125 | 13 14 | 13 14 | 29 25 | 33 32 | < 6,00 ≤ 3,00 | 1,3 2,6 | | | | | |
| 5 | 545 - 685 | 12 | 21 | 47 | 13 | 97 | 80 125 | 19 15 | 15 15 | 33 27 | 36 37 | < 0,75 ≤ 2,00 | 0,4 0,5 | | | | | |
| 6 | 685 - 828 | 11 | 17 | 47 | 14 | 91 | 80 125 | 18 16 | 21 22 | 32 26 | 36 34 | < 0,75 ≤ 0,75 | 0,7 0,53 | | | | | |
| 7 | 828 - 973 | 11 | 16 | 44 | 11 | 93 | 80 125 | 19 16 | 18 16 | 32 26 | 37 36 | | | | | | | |
| 8 | 973 - 1118 | 10 | 15 | 41 | 10 | 99 | 80 125 | 19 15 | 20 20 | 34 22 | 38 34 | 48-65 | 58,7 | | | | | |
| 9 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | < 3,00 | 2,4 | | | | | |
| 10 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | < 3,00 | 13,9 | | | | | |
| 11 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | < 24,00 | 18,6 | | | | | |
| 12 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO | | | | | | |
| 13 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | 100 (°F) | psi | ≥ 300 | 990 | | | |
| 14 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | 140 (°F) | psi | ≥ 1500 | 2076 | | | |
| 14 | 1118 - 1118 | | | | | | 80 125 | | | | | M.E. | g/cm ³ | 3,16 | | | | |
| MÉDIA FINAL | | 16 | 14 | 41 | 14 | 97 | 80 125 | 17 19 | 17 24 | 33 25 | 34 37 | Blaine | (cm ² /g) | 2809 | | | | |

Gabriel A. R. N. Oliveira
 Coordenador da Qualidade



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