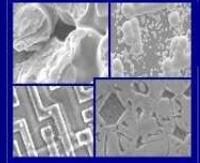




**PUCRS**

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

# **INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SALINA**

**JUAREZ RAMOS DA SILVA**

ENGENHEIRO CIVIL

MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

**Porto Alegre**

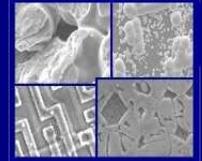
**Março, 2012.**



PUCRS

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SALINA**

**JUAREZ RAMOS DA SILVA**

ENGENHEIRO CIVIL

MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

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

**Porto Alegre  
Março, 2012.**



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

## INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SALINA

**CANDIDATO: JUAREZ RAMOS DA SILVA**

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

**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA**

### BANCA EXAMINADORA

**DR. CARLOS RAIMUNDO FRICK FERREIRA - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS**

**DR. MAURÍCIO MÂNCIO - DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO DA ENGENHARIA CIVIL - UNISINOS**

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Itália, 9001 - Prédio 30 - Sala 100 - CEP: 91210-900  
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/feng

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>4</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE SIGLAS .....</b>	<b>17</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>18</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>19</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>20</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>21</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2. OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>28</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO<sub>2</sub> na Indústria do     Petróleo.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1.1. Mercado de Carbono e Emissões de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.2. O Petróleo no Brasil .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1.3. O Pré-Sal .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Sequestro de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.1. Conceituação .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2. Armazenamento Geológico de Carbono .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.3. Recuperação Avançada de Óleo (EOR) e Armazenamento Geológico         de Carbono .....</b>	<b>45</b>
<b>3.3. Integridade de Poços .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3.1. Construção de Poços.....</b>	<b>47</b>

3.3.2. Cimentos Portland Empregados na Construção de Poços .....	50
3.3.3. Injeção de CO <sub>2</sub> e Riscos de Degradação dos Materiais dos Poços ..	54
3.4. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	56
3.4.1. Solubilidade do CO <sub>2</sub> em Água .....	57
3.4.2. Solubilidade do CO <sub>2</sub> em Função da Salinidade .....	59
3.5. Degradação Química da Pasta de Cimento na Presença de CO <sub>2</sub> .....	62
3.5.1. Evidências de Degradação do Cimento Portland em Laboratório na Presença de CO <sub>2</sub> .....	66
3.5.2. Evidências de Degradação do Cimento Portland em Campo na Presença de CO <sub>2</sub> .....	77
3.5.3. Integridade Mecânica de Poços .....	79
3.5.4. Perspectivas de Novos Materiais Resistentes ao Ataque por CO <sub>2</sub> ...	79
<b>4. PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>82</b>
4.1. Preparação da Pasta de Cimento e das Amostras para os Testes de Degradação .....	82
4.2. Testes de Degradação da Pasta de Cimento Endurecida na Presença de CO <sub>2</sub> Supercrítico .....	84
4.3. Caracterização da Pasta de Cimento Endurecida após Testes de Degradação na Presença de CO <sub>2</sub> Supercrítico.....	87
4.3.1. Medidas do pH.....	87
4.3.2. Análise da Macro e Microestrutura da Pasta de Cimento.....	88
4.3.3. Difração de Raios-X (DRX).....	89
4.3.4. Microdureza Vickers.....	90
4.3.5. Resistência à Compressão .....	91
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>92</b>
5.1. Propriedades do CO <sub>2</sub> Calculadas pelo Modelo de Duan para as Condições Experimentais dos Ensaios de Degradação .....	92
5.2. pH da Solução, em Pressão Atmosférica, Antes e Após Exposição ao CO <sub>2</sub> .. .....	96
5.3. Alterações na Superfície Externa dos Corpos de Prova Expostos ao CO <sub>2</sub> ..	97
5.3.1. Aspectos Gerais .....	97

5.3.2. Cristais de Carbonato de Cálcio Precipitados nos Corpos de Prova Expostos ao CO <sub>2</sub> .....	101
5.4. Camadas Alteradas Quimicamente .....	113
5.4.1. Microdureza das Camadas Alteradas Quimicamente .....	118
5.4.2. Profundidade da Camada Carbonatada .....	124
5.4.3. Profundidade da Camada Bicarbonatada .....	129
5.5. Resistência à Compressão.....	131
6. CONCLUSÕES .....	138
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	140
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	141

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: As sete cunhas de Carbono (adaptada de Pacala e Socolow, 2004).....	24
Figura 3.1: Fontes de Energia Primária do Brasil 2007-2008 (BEN-Balanco Energético Nacional, 2007).....	33
Figura 3.2: Consumo Mundial de Energia até o ano de 2060 (Shell, 2006).....	34
Figura 3.3: Bacias Sedimentares - Perspectivas Exploratórias (IBP, 2009).....	36
Figura 3.4: Descobertas da camada Pré-Sal na Bacia de Santos (Jornal Folha de São Paulo, 2009 adaptado de Petrobras, 2008).....	38
Figura 3.5: Opções para estocagem de CO <sub>2</sub> (Adaptado de Wallace, 2000).....	41
Figura 3.6: Devolvendo o carbono ao subsolo (Ketzer, 2006).....	42
Figura 3.7: Bacias sedimentares brasileiras que apresentam potencial para o armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> . (Projeto CARBMAP-CEPAC/PUCRS, 2010).....	43
Figura 3.8: Campo de Sleipner-Mar do Norte-Noruega (Schlumberger, www.slb.com, 2008).....	45
Figura 3.9: Esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO <sub>2</sub> (Adaptado do IPCC, 2005).....	46
Figura 3.10: Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo (modificada de Gasda <i>et al.</i> , 2004).....	48
Figura 3.11. Seção transversal de uma perfuração de poço (Lécolier <i>et al.</i> , 2007).....	50
Figura 3.12: Possíveis formas de migração do CO <sub>2</sub> . A: através dos poros da cimentação primária; B: através de defeitos existentes na interface tubo de revestimento/cimento; C: através dos poros do plugue de cimento; D: através de defeitos existentes na interface cimento/tubo de revestimento; E: através de danos causados por corrosão presentes no tubo de revestimento (Adaptado de Duguid <i>et al.</i> , 2009).....	55
Figura 3.13: Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu <i>et al.</i> , 2002).....	57
Figura 3.14: Solubilidade do CO <sub>2</sub> em água (Bachu <i>et al.</i> , 2002).....	59

- Figura 3.15: Solubilidade do CO<sub>2</sub> em solução salina (Bachu *et. al.*, 2002). ..... 60
- Figura 3.16: Mecanismo de avanço da frente de degradação em pastas de cimento quando expostas a meios ricos CO<sub>2</sub> em presença de água (Vecchia, 2009). ..... 63
- Figura 3.17: Variação da morfologia dos cristais de carbonato em função da concentração de (OH<sup>-</sup>) (Jung, 2002). ..... 65
- Figura 3.18: Variação da solubilidade do CaCO<sub>3</sub> com a salinidade. T=80°C, P=15 MPa (Tavares, 2010). ..... 65
- Figura 3.19: Espectro de DRX para a pasta de cimento Classe G antes e após a exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido a uma temperatura de 90°C e pressão de 28 MPa em diferentes tempos (Rimeelé *et. al.*, 2008). Abreviações: P para portlandita, C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S para silicato de cálcio, C para calcita, A para aragonita. .... 66
- Figura 3.20: (a) Vasos de alta pressão de 1,3L, em aço inoxidável, fabricados pela Thar Technologies, Inc. especificamente para o Laboratório Geologic Sequestration Core Flow do NETL-EUA. Pressão máxima de trabalho de 41,4 MPa e temperatura máxima de 150°C. (b) Vaso de pressão aberto com amostras de cimento após exposição ao CO<sub>2</sub> (Kutchko, 2007). .... 67
- Figura 3.21: Amostras de pasta de cimento hidratadas degradadas por CO<sub>2</sub>. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006). ..... 68
- Figura 3.22: (a) e (b): Amostras de pasta de cimento hidratadas degradadas por CO<sub>2</sub> (Kutchko *et al.*, 2007). (c) e (d): Imagens de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura ilustrando as alterações na microestrutura devido ao ataque ácido pela presença do CO<sub>2</sub>. ..... 69
- Figura 3.23: Profundidade de degradação em função da raiz quadrada do tempo (Kutchko *et. al.*, 2008). ..... 71
- Figura 3.24: Cimento Classe G exposto em água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina (4M) saturada com CO<sub>2</sub> a 90°C e 28MPa durante dois dias. (Barlet-Gouédard *et al.* 2009). ..... 72
- Figura 3.25: Evolução da degradação da pasta do cimento Classe H com o tempo, quando submetida a solução de NaCl 0,5M saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C (pH=3,7). Diâmetro do corpo de prova: 7,5mm (Duguid e Scherer, 2010). 73
- Figura 3.26: Resistência à compressão da pasta de cimento tipo G ao longo do tempo. (Lécolier *et al.* 2007). ..... 76

- Figura 3.27: Resistência à compressão da pasta de cimento tipo G ao longo do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico. (Barlet-Gouédard *et al.* 2007).76
- Figura 3.28: Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA. (Adaptado de Carey *et al.* 2007).....78
- Figura 3.29: Testemunhos de aço e de cimento de um poço de 30 anos do campo produtor de CO<sub>2</sub> natural na formação de Dakota- EUA (Crow *et al.*, 2009). A região do cimento em contato com a formação/CO<sub>2</sub> apresentou uma camada de aproximadamente 4 mm de cristais de carbonato de cálcio precipitados.....79
- Figura 3.30: Cimento resistente ao CO<sub>2</sub> produzido pela empresa Schlumberger após 2 dias, 1 semana e 6 semanas de reação com CO<sub>2</sub>, respectivamente. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006). .....81
- Figura 3.31: Resistência à compressão da pasta de cimento resistente ao CO<sub>2</sub> produzido pela empresa Schlumberger após reação com CO<sub>2</sub>. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006). .....81
- Figura 4.1: Molde utilizado para preparar os corpos de prova de pasta de cimento para a realização dos testes de degradação..... 83
- Figura 4.2: a: Reator de liga de Titânio com sistema de aquecimento e controle de pressão utilizado para avaliação da integridade do cimento. b: Detalhe do vaso de pressão de capacidade de 1L..... 85
- Figura 4.3: Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova nos dois diferentes meios, solução salina saturada com CO<sub>2</sub> (BSC) e CO<sub>2</sub> úmido (CSC) (Adaptado de Vecchia, 2009). ..... 85
- Figura 4.4: Fluxograma dos testes de degradação realizados com a pasta de cimento em presença de CO<sub>2</sub>. ..... 86
- Figura 4.5: Imagens indicando a região onde foram seccionados os corpos de prova para caracterização por MO e MEV. .... 89
- Figura 4.6: Ilustração do procedimento utilizado para a realização das medidas de microdureza Vickers.....91
- Figura 5.1: Solubilidade do CO<sub>2</sub> em função da salinidade calculada pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15MPa. ....93

- Figura 5.2: Coeficientes de atividade das espécies iônicas em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15 MPa, calculados pelo modelo de Duan.....94
- Figura 5.3: Coeficientes de atividade do CO<sub>2</sub> (a) e atividade química do CO<sub>2</sub> (b) em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15 MPa, calculados pelo modelo de Duan.....95
- Figura 5.4: pH calculado pelo modelo de Duan (Duan, 2008, Li, 2007) em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.....96
- Figura 5.5: Aspecto macroscópico dos corpos de prova antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> a 15 MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 7 dias. Cura do cimento: 6 MPa. ....99
- Figura 5.6: Aspecto macroscópico dos corpos de prova após exposição ao CO<sub>2</sub> a 15 MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 50 dias. Cura do cimento: pressão atmosférica..... 100
- Figura 5.7: Cristais precipitados na superfície dos corpos de prova após exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> a 15MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 50 dias. Cura do cimento: pressão atmosférica. .... 101
- Figura 5.8: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) por 7 dias em soluções de diferentes salinidades..... 103
- Figura 5.9: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 0,5M por 50 dias. .... 104
- Figura 5.10: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 1M por 50 dias. .... 105
- Figura 5.11: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 2M por 50 dias. .... 106
- Figura 5.12: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 4M por 50 dias. .... 107
- Figura 5.13: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 2M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.. 108

- Figura 5.14: Espectros de EDS dos cristais precipitados na superfície da pasta de cimento hidratada após exposição ao CO<sub>2</sub> por 7 dias..... 109
- Figura 5.15: Espectros de EDS dos cristais precipitados na superfície da pasta de cimento hidratada após exposição ao CO<sub>2</sub> por para 50 dias..... 110
- Figura 5.16: Difrátograma da pasta de cimento Classe G antes de ser exposto ao CO<sub>2</sub>. P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita... 111
- Figura 5.17: Difrátograma da pasta de cimento Classe G após exposto ao BSC 0,5M durante 50 dias . C= Calcita, A= Aragonita, V= Vaterita..... 112
- Figura 5.18: Difrátograma da camada externa do corpo de prova de pasta de cimento Classe G após exposto ao CSC 0,5M durante 50 dias C= Calcita, A= Aragonita, V= Vaterita..... 112
- Figura 5.19: Difrátograma da pasta de cimento Classe G após exposto ao BSC 4M durante 50 dias . C= Calcita, A= Aragonita, V= Vaterita..... 113
- Figura 5.20: Seção longitudinal ilustrando o perfil de degradação da pasta de cimento devido à exposição ao CO<sub>2</sub>. ..... 114
- Figura 5.21: Região alterada quimicamente a qual é constituída de duas camadas denominadas camada carbonatada e camada bicarbonatada, observadas para corpos de prova de pasta de cimento expostos ao CO<sub>2</sub> para todas as condições experimentais. .... 115
- Figura 5.22: Camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e CSC (direita) durante 7 dias para diferentes concentrações de NaCl. .... 116
- Figura 5.23: Camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e CSC (direita) durante 50 dias para diferentes concentrações de NaCl. .... 117
- Figura 5.24: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios e para diferentes salinidades. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias ..... 118
- Figura 5.25: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias ..... 119
- Figura 5.26: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios e para diferentes salinidades. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias..... 120

- Figura 5.27: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias ..... 121
- Figura 5.28: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios em função do tempo de exposição. Salinidade: 2M..... 123
- Figura 5.29: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> para a salinidade de 2M. .... 123
- Figura 5.30: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes salinidades durante 7 dias. (a) Todas as concentrações de NaCl e (b) NaCl- 0,5M; 1M e 2M em escala ampliada.125
- Figura 5.31: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes salinidades durante 50 dias. .... 126
- Figura 5.32: Perfis da região alterada quimicamente após exposição aos meio BSC e CSC. Salinidade: 4M. .... 127
- Figura 5.33: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para a concentração de 2M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. .... 128
- Figura 5.34: Imagem da camada bicarbonatada depois da exposição o cimento a solução de NaCl 1 M saturada com CO<sub>2</sub> (BSC) e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido durante 50 dias. Magnificação: 50X. .... 129
- Figura 5.35: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes concentrações de NaCl. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias. .... 130
- Figura 5.36: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes concentrações de NaCl. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias. .... 131
- Figura 5.37: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para 2M em função do tempo..... 131
- Figura 5.38: Resistência à compressão em função da concentração de NaCl em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub>. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias. .... 133

- Figura 5.39: Resistência à compressão em função da concentração de NaCl em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub>. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias. .... 134
- Figura 5.40: Resistência à compressão em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub>. Concentração de NaCl= 2M. .... 135
- Figura 5.41: Aspecto da fratura sob compressão do cimento Classe G após reação com o CO<sub>2</sub> para NaCl 0,5M e 2M comparados com os obtidos por Vecchia (2009) e Moraes *et. al.*(2011). .... 136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Tempo de vida dos diferentes GEES na atmosfera (IPCC, 2007).....	31
Tabela 3.2: Matriz de energia elétrica do Brasil (%). (MME-Ministério de Minas e Energia, 2007).....	33
Tabela 3.3: Dados da Produção de Petróleo e Gás em 2008 em terra (onshore) (ANP, 2009).....	37
Tabela 3.4: Dados da Produção de Petróleo e Gás em 2008 em mar (offshore) (ANP, 2009). .....	37
Tabela 3.5: Capacidade mundial do potencial de reservatórios para armazenamento de CO <sub>2</sub> . As ordens de grandeza são estimativas (Adaptado de Herzog & Golomb, 2004).....	41
Tabela 3.6: Composição química dos cimentos para poços de petróleo (API 10A, 2009). .....	53
Tabela 3.7: Propriedades Físicas dos cimentos para poços de petróleo (API 10 A, 2009; Freitas, 2007; Nelson, 1990). .....	54
Tabela 3.8- Profundidade da região alterada quimicamente, obtida por diferentes autores, referentes aos testes de degradação da pasta cimento na presença de CO <sub>2</sub> supercrítico. ....	70
Tabela 3.9- Coeficientes de difusão do CO <sub>2</sub> obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais. ....	71
Tabela 3.10: Projeção dos dados experimentais de Kutchko et al. (2008) e Barlet-Gouédard et al. (2007) para tempos longos de exposição ao CO <sub>2</sub> . .....	72
Tabela 3.11- Principais condições experimentais e resultados de degradação dos principais autores que avaliaram a degradação da pasta de cimento em solução salina.....	74
Tabela 4.1 - Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim do Brasil. SA.....	83
Tabela 5.1- Valores de solubilidades do CO <sub>2</sub> em solução salina (BSC) calculados pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.....	92

Tabela 5.2- Valores das frações molares de CO <sub>2</sub> supercrítico e água em função da salinidade calculadas pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.....	93
Tabela 5.3- Valores de pH calculados pelo modelo de Duan em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.....	96
Tabela 5.4- Valores de pH medidos a pressão atmosférica antes dos experimentos (cimento em equilíbrio com a solução salina) e após exposição ao CO <sub>2</sub> .....	97
Tabela 5.5- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo do corpo de prova para as diferentes salinidades para o tempo de exposição ao CO <sub>2</sub> de 7 dias.....	118
Tabela 5.6- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo do corpo de prova para as diferentes salinidades para o tempo de exposição ao CO <sub>2</sub> de 50 dias.....	120
Tabela 5.7- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo inalterado para a concentração de NaCl 2M em função do tempo de exposição ao CO <sub>2</sub> .....	122
Tabela 5.8- Resistência à compressão para amostras curadas a pressão atmosférica e sob pressão, antes e após exposição ao CO <sub>2</sub> nos diferentes meios (BSC e CSC).....	132

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: Comparação de opções de armazenamento geológico (Herzog et al., 1997).....	40
Quadro 3.2- Reações químicas envolvidas no processo de degradação do cimento em presença de CO <sub>2</sub> (Duguid, 2009). ....	63

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A/C	Fator água/cimento
API	Instituto Americano do Petróleo ( <i>American Petroleum Institute</i> )
ARS	Alta resistência à Sulfatos
Boe	Bilhões de barris de óleo equivalente
BSC	<i>Brine</i> (Solução Salina) Saturada com CO <sub>2</sub>
BSE	Elétrons Retroespalhados
CCS	Captura e Armazenamento Geológico de Carbono ( <i>Carbon Capture and Storage</i> )
CPP	Cimento para Poços Petrolíferos
CSC	CO <sub>2</sub> Supercrítico Úmido
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE	Departamento de Energia dos EUA ( <i>US Department of Energy</i> )
DRX	Difração de Raios-X
ECBMR	Recuperação avançada de metano a partir de camadas de carvão ( <i>Enhanced Coal Bed Methane Recovery</i> )
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva ( <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> ).
EOR	Recuperação Avançada de Óleo ( <i>Enhanced Oil Recovery</i> )
GEE	Gases de Efeito Estufa
IBP	Instituto Brasileiro do Petróleo
IEA	Agência Internacional de Energia ( <i>International Energy Agency</i> )
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas ( <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M	Molar
MO	Microscopia Óptica
MRS	Média resistência à Sulfatos
N	Normal
ONU	Organização das Nações Unidas
OTC	<i>Offshore Technology Conference</i>
SE	Elétrons Secundários

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Aragonita
B	<i>Brine</i> (solução salina)
C	Calcita
$C_2S$	Silicato dicálcio ( $Ca_2SiO_4$ )- Belita
$C_3A$	Aluminato tricálcio ( $Ca_3Al_2O_6$ ) - Celita
$C_3S$	Silicato tricálcio ( $Ca_3SiO_5$ )- Alita
$C_4AF$	Ferro aluminato tetracálcio ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ )- Ferrita
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
$f_{CO_2}$	Fugacidade do $CO_2$ puro
$H^*_{CO_2}$	Constante de Henry do $CO_2$
HV	Dureza Vickers
P	Portlandita
$P_{aq}$	Pressão da fase rica em água
$R$	Constante universal dos gases
S	Salinidade da água
$SiO_xOH_x$	Sílica gel amorfa
T	Temperatura
TDS	Sólidos totais dissolvidos
x	Fração molar
$x^{CO_2}_{B,S}$	Solubilidade máxima do $CO_2$ em solução salina ( <i>Brine</i> ) em fração molar
$x^{CO_2}_{w,S}$	Solubilidade máxima do $CO_2$ na água pura em fração molar
$\sigma$	Tensão de compressão
$v^{\infty}_{CO_2}$	Volume molar do $CO_2$ considerando diluição infinita
V	Vaterita
W	Water (água)
>	Maior
<	Menor

## AGRADECIMENTOS

- Aos Alunos de Iniciação Científica: Nicole Shiper, Rafael Britto, Loani Bassani Oliveira, Letícia Guedes Aita, Grégory Matos pela colaboração nos testes e ensaios, sem os quais esse trabalho não teria se realizado.
- Ao Martimiano Kruschiel de Moraes pelo apoio e intensa colaboração nos testes, ensaios e análises realizados.
- A Juliane B. Marcolino pela ajuda na formatação do trabalho.
- Aos Técnicos de Laboratório: Sérgio Domingues Alegre - Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos da PUCRS, José Eduardo da Cruz, do Laboratório de Materiais de Construção Civil da PUCRS, pela colaboração e dedicação ao nosso trabalho de pesquisa.
- Ao CEMM- Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS e toda sua a Equipe.
- Ao Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - CEPAC/PUCRS pelo apoio e fomento.
- A Holcim do Brasil pela doação do cimento e apoio as pesquisas de novos materiais.
- A Petrobras pelo apoio à PUCRS nas instalações, equipamentos, laboratórios e pesquisas desenvolvidas e em desenvolvimento.
- Ao Corpo Administrativo da PUCRS, notadamente à Secretaria do PGETEMA, sempre disposto a nos auxiliar.
- Ao competente Corpo Docente do PGETEMA-PUCRS que incansavelmente incentivam e motivam os novos alunos e pesquisadores, descortinando novos horizontes e instigando a pesquisa.
- A minha mentora, apoiadora e orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleani Maria da Costa, exemplo edificante dos profissionais de pesquisa e orientação acadêmica, que sem seu valoroso apoio e conhecimentos, não conseguiríamos alcançar esse patamar.
- Ao Grande Arquiteto do Universo que nos guiou até aqui.

## RESUMO

SILVA, Juarez Ramos. **INTEGRIDADE DA PASTA DE CIMENTO CLASSE G DE POÇOS DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SALINA**. Porto Alegre. 2012. Tese para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho aborda o tema armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> sob o ponto de vista do estudo da integridade de materiais, mais especificamente da pasta de cimento utilizada no revestimento e selo de poços de petróleo e gás e poços para armazenamento de CO<sub>2</sub>. A degradação da pasta de cimento classe G foi avaliada após exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e em presença de solução salina de diferentes concentrações (NaCl 0,5M, 1M, 2M e 4M) em termos de mudanças microestruturais e resistência à compressão. Os testes de degradação da pasta de cimento foram realizados a 70°C e 15 MPa, o que corresponde a um poço de aproximadamente 1.500 m, por períodos de até 50 dias. O mecanismo de degradação da pasta de cimento observado envolve a dissolução da portlandita, a precipitação de carbonato de cálcio (carbonatação do cimento) e posterior dissolução desses carbonatos, criando uma camada de elevada porosidade e baixa resistência próximo à superfície das amostras (camada bicarbonatada). Os resultados obtidos indicam que as camadas alteradas quimicamente devido às reações envolvendo o CO<sub>2</sub> apresentam uma tendência de diminuição à medida que a salinidade aumenta até a concentração de 2 M, o que pode ser explicado pelo fato que a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui à medida que a salinidade da solução aumenta. Entretanto, para a concentração de 4 M, próxima a saturação do NaCl em solução, houve um aumento da camada alterada quimicamente, o que pode ser atribuído à alta atividade química do CO<sub>2</sub> nesta concentração, uma vez que esta aumenta muito com a salinidade para meios contendo CaCO<sub>3</sub>. A degradação química sofrida pela pasta de cimento pela exposição ao CO<sub>2</sub> por um tempo de até 50 dias não comprometeu sua resistência à compressão. Para a maioria dos casos observou-se o contrário, um pequeno aumento na mesma, o que pode estar associado com o fechamento dos poros com cristais de carbonato.

**Palavras-Chaves:** Armazenamento geológico de carbono, cimento para poços, CO<sub>2</sub> supercrítico, degradação do cimento em meio salino.

## ABSTRACT

SILVA, Juarez Ramos. **INTEGRITY OF THE CLASS G CEMENT PASTE USED IN CO<sub>2</sub> INJECTION WELLS IN THE PRESENCE OF SALINE SOLUTION.** Porto Alegre. 2012. Doctor Dissertation. Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work addresses the topic geological storage of CO<sub>2</sub> in oil wells from the point of view of studying the integrity of materials, specifically cement paste used to cement and seal oil and gas wells. The degradation of class G cement paste was evaluated after exposure to wet supercritical CO<sub>2</sub> and in the presence of different concentrations of saline solutions (NaCl 0.5 M, 1M, 2M and 4M) in terms of microstructural changes and compressive strength. The degradation tests of cement paste were carried out at a temperature of 70 ° C and 15 MPa, which corresponds to a well of approximately 1.500 m, for a period up to 50 days. The mechanism of degradation of cement observed involves the dissolution of portlandite, the precipitation of calcium carbonate (cement carbonation) and subsequent dissolution of carbonates, creating a highly porous layer near the surface of samples (bicarbonate layer). The results obtained indicate that the chemically modified layer due to reactions involving CO<sub>2</sub> has a tendency to decrease as the salinity of the solution increase up to 2 M, which in this case is probably associated with the fact that the solubility of CO<sub>2</sub> in solution decreases as salinity increases. However, for concentration of 4 M, close to NaCl saturation in solution, an increase in thickness of the layer chemically altered was observed, which can be related to high chemical activity of CO<sub>2</sub> in this concentration, once its activity increases greatly with salinity. The chemical degradation suffered by the cement paste due to exposition to CO<sub>2</sub> for periods up to 50 days did not affect its compressive strength; on the contrary for most of the cases a small increase on compressive strength was observed, which may be associated with the pore clogging by carbonates.

**Key Words:** geological storage of carbon, oil-well cements, supercritical CO<sub>2</sub>, degradation of cement in saline medium.

## 1. INTRODUÇÃO

Conforme Lynas (2009), as mudanças climáticas são a tela na qual a história do século XXI será pintada. Esta é uma concepção bastante apropriada para iniciar o presente trabalho e caracterizar a importância do tema e abordagens que seguirão. No passado, a sociedade apostava no crescimento da economia sem pensar nas conseqüências ambientais. Todavia, com o diagnóstico efetivo das crescentes mudanças climáticas, há de se repensar os modelos sócio-econômico-ambientais e as tecnologias em uso.

Em uma recente reunião do **G8** (os sete países mais ricos do mundo mais a Rússia, em L'Aquila, na Itália, em julho de 2009), apesar de não estipularem metas concretas, os líderes dos países deixaram transparecer como pretendem reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE), o que inclui o comércio de carbono e projetos florestais. Os chefes de Estado das maiores economias do mundo reconhecem que as temperaturas não devem subir mais do que 2°C até o final do século XXI e que as emissões de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) devem ser controladas e reduzidas, por meio de uma “liderança responsável para um futuro sustentável”. Os países se comprometem em explorar o potencial dos mercados de carbono, em especial os esquemas de limite e comércio de emissões (*cap-and-trade*) e a possibilidade de conexão internacional entre as iniciativas nacionais como formas de mitigar o aquecimento global e as mudanças do clima” (Jornal o Estado de São Paulo – 12/07/09 – A22). Conforme a mesma reportagem, os governos de Kiribati, Ilhas Maldivas e Bangladesh já consideram a possibilidade de comprar terras no exterior, como precaução contra uma perda futura de território devido à elevação do nível do mar.

Em todo o mundo, cresce a preocupação em relação ao impacto do clima nas populações, o que causaria migrações em massa e até mesmo a categoria de “refugiados ambientais”, segundo a ONU (Wittig, ONU, 2010).

Dados do Conselho Norueguês para Refugiados apontam que 20 milhões de

peças em 2008 foram obrigadas a sair de suas casas por causa de desastres naturais. Segundo a ONG fundada por Kofi Annan, a *Global Humanitarian Forum-GHF*, 300 mil pessoas morreram em 2009 por causa do impacto das mudanças climáticas (GHF, 2010).

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), o nível dos oceanos pode aumentar entre 18 a 59 centímetros até 2100, sendo que nos últimos 100 anos, a alta foi de 17 centímetros. As mudanças climáticas exigem que aspectos como hábitos de consumo, forma de pensar e modelos da vida internacional sejam repensados.

Com a Revolução Industrial (Inglaterra, meados do século XVIII), que consistiu em um conjunto de mudanças tecnológicas com profundo impacto nos processos produtivos em nível econômico e social, estabeleceu-se nova relação entre capital e trabalho e surgiu o fenômeno da cultura de massa, entre outros eventos, elevando o uso da energia gerada via combustíveis fósseis que vem contribuindo para o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, com taxa média de crescimento de 0,11 ppm por ano (Tans e Keeling, 2012).

Desde a era pré-industrial, na qual mantinha níveis de aproximadamente 280 ppm, as concentrações de CO<sub>2</sub> saltaram para mais de 393 ppm (Tans e Keeling, 2012), fato atribuído às atividades antropogênicas, responsáveis pelo aquecimento global, de cerca de 0,56 °C – 0,92 °C no último século (IPCC, 2007), sendo que a principal atividade geradora de CO<sub>2</sub>, representando cerca de 73% das emissões, é a queima de combustíveis fósseis para a produção de energia. As emissões mundiais atuais de carbono estão em torno de 8,5 GtC/ano (EIA- *US Energy Information Administration*, 2012) e, conforme Pacala e Socolow (2004), em 2055 poderão chegar a 14 GtC/ano (ver Figura 1.1). Foram propostas sete medidas para a mitigação do aumento das emissões de carbono durante o período de 50 anos, as quais são conhecidas como as sete cunhas de Pacala e Socolow. As medidas propostas são divididas em dois grupos: grupo de processos que não emitam ou emitam menos carbono para a atmosfera e o grupo de captura e armazenamento de carbono proveniente de processos industriais ou existentes na atmosfera. As medidas do primeiro grupo são relacionadas à eficiência energética, ao uso de energias renováveis, à descarbonização dos combustíveis fósseis, ao uso do Hidrogênio e a energia nuclear. Já no segundo grupo as medidas estão relacionadas à captura e armazenamento geológico de Carbono (sequestro de carbono direto) e

ao reflorestamento (sequestro de carbono indireto). Cada uma das medidas seria responsável pela mitigação de 1 GtC/ano emitida.

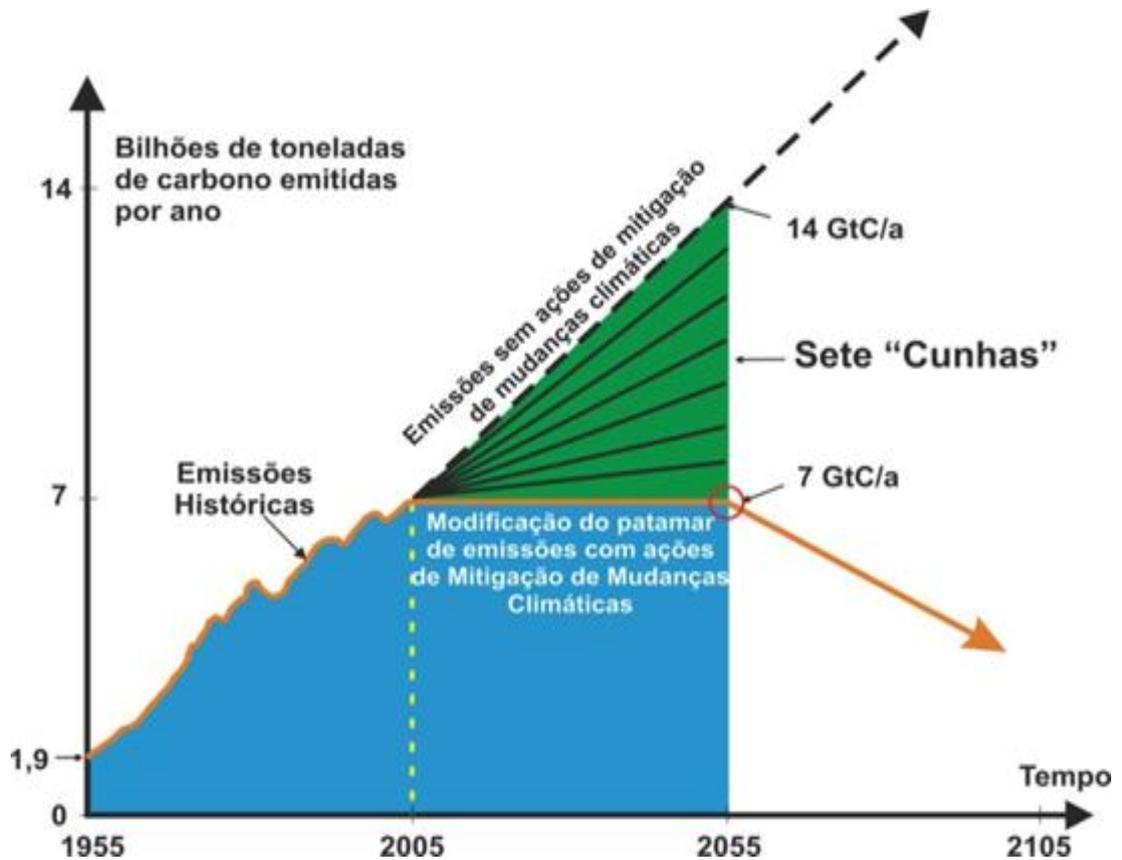


Figura 1.1: As sete cunhas de Carbono (adaptada de Pacala e Socolow, 2004).

Em análise sobre as emissões de gases no quadro nacional, constata-se que no ano de 2009, aproximadamente 420 milhões de toneladas de dióxido de carbono foram emitidas pelo consumo de energia, e que para o ano de 2030, as emissões de CO<sub>2</sub> podem chegar a mais de 700 milhões de toneladas, com base na média anual de crescimento de emissões do gás para o Brasil, segundo EIA (2012).

A indústria do petróleo e gás, de grande impacto ambiental, complexidade e de capital intensivo, que engloba atividades que vão do “poço ao posto” (*upstream* e *downstream*), pode ser uma grande aliada na causa de conter e mitigar os GEE e seus prováveis reflexos nas mudanças climáticas via sequestro e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em poços de petróleo depletados ou maduros, devolvendo o carbono para o subsolo.

Dentre as várias alternativas e tecnologias utilizadas para armazenamento, os reservatórios de óleo depletados vêm sendo vistos como uma excelente possibilidade de limitar e mesmo diminuir as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera,

uma vez que a injeção de CO<sub>2</sub> pode aumentar a produção de óleo do reservatório, gerando ganhos adicionais. O confinamento geológico em reservatórios, para fluidos e gases, é mais favorável sob o ponto de vista econômico, se comparado com outros reservatórios, como por exemplo, injeção em aquíferos salinos, ainda em fase experimental (Ravagnani, 2007; Bachu, 2008; Ketzer, 2007).

O armazenamento geológico de carbono (*Carbon Capture and Storage – CCS*) é uma alternativa para mitigação em grande escala das emissões de CO<sub>2</sub>, tendo gerado crescente interesse econômico e ambiental para o mundo, de acordo com os dados do IPCC e do Departamento de Energia dos EUA (*DOE- US Department of Energy*). Como exemplos bem sucedidos da aplicação dessa tecnologia e infra-estrutura necessária de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> em escala industrial no mundo, destacam-se o Projeto Sleipner na Noruega, o Projeto Weyburn no Canadá e o Projeto In Salah na Argélia (IPCC, 2005).

Para a viabilização, tanto sob o ponto de vista técnico quanto econômico, em escala comercial do sequestro e armazenamento de CO<sub>2</sub>, fazem-se necessários avanços significativos em novas tecnologias e materiais, pois há de se destacar que é mais caro, hoje, sem penalizações, sequestrar CO<sub>2</sub> do que simplesmente emití-lo para a atmosfera.

A integridade dos materiais aplicados na construção de poços de injeção de CO<sub>2</sub> e os efeitos da presença do CO<sub>2</sub> em longo prazo, especialmente das pastas de cimento endurecidas e aços que são usados nos revestimentos e selos, são uma preocupação e desafio para a segurança do armazenamento geológico de carbono, como também para o meio ambiente. Ainda sob o ponto de vista técnico, algumas questões importantes emergem quanto à integridade dos poços em relação ao cimento:

- Os poços apresentam riscos significativos de vazamento de CO<sub>2</sub>?
- Qual é o comportamento dos cimentos antigos frente ao CO<sub>2</sub>?
- Qual a qualidade das cimentações antigas?
- Há conhecimento suficiente para redução dos riscos associados à degradação do cimento por CO<sub>2</sub>?
- No caso de vazamento de CO<sub>2</sub>, é fácil de remediar?

Essas questões não são fáceis de serem respondidas, gerando necessidade de realização de pesquisas experimentais e de modelagem numérica sobre a interação do CO<sub>2</sub> com os poços. Além disso, na maioria dos casos não se conhece

em detalhes a qualidade da cimentação dos poços já perfurados, nem o comportamento desses cimentos em longos períodos de uso em ambientes ricos com CO<sub>2</sub> (IEA-*International Energy Agency*, 2005). Sabe-se que é difícil ter um anel de cimento perfeito em função da formação rochosa, pois a aderência da pasta de cimento depende do tipo de formação rochosa. A integridade é mais importante na rocha capeadora (*caprock*) que em rocha reservatório, uma vez que esta última tem mais capacidade plástica podendo re-selar. O risco de degradação da pasta de cimento é maior com formação de arenito que em formação calcária devido às propriedades químicas e porosidade (Li *et. al.*, 2006; Carey *et. al.*, 2007).

Contudo, pesquisas recentes (Barlet-Gouérdard *et. al.*, 2006 e 2007; Carey *et. al.*, 2010, Duguid, 2009; Kutchko *et. al.*, 2007 e 2008; Huet *et. al.*, 2011; Laudet *et. al.*, 2011; Moraes, 2012; Vecchia, 2009, entre outros) mostram que há similaridades no processo de degradação do cimento entre estudos de laboratório e estudos de campo, mas há ainda controvérsia sobre a cinética deste processo.

Em testes de laboratório, com temperatura e pressão controladas, observou-se que o CO<sub>2</sub> degrada a pasta de cimento e que esta degradação é dependente da temperatura e pressão, entre outros fatores, criando zonas de diferentes propriedades, e que as regiões dos poços mais suscetíveis à degradação são as interfaces com o tubo de revestimento e a formação rochosa e fraturas. A degradação da pasta de cimento hidratada envolve aumento de porosidade, diminuição da resistência e perda da densidade. Além disso, os experimentos indicam que a velocidade das reações é elevada no início, mas tende a encontrar o equilíbrio ou estado estacionário com o passar do tempo (Barlet-Gouérdard *et. al.*, 2008; Duguid, 2009; Kutchko *et. al.*, 2007 e 2008; Huet *et. al.*, 2011; Laudet *et. al.*, 2011; Vecchia, 2009).

Porém, como não há uma padronização para a realização dos testes de degradação da pasta de cimento frente ao CO<sub>2</sub> e por ser um tema relativamente novo, há na literatura ainda muitas controvérsias porque as variáveis são muitas e dependentes. Por exemplo, a profundidade dos poços é muito variável remetendo a pressões e temperaturas diferentes, a composição química dos fluidos de formação também é bastante variável, especialmente em termos de salinidade.

Estudos envolvendo solução salina foram realizados até então especialmente com cimento Classe H (Duguid, 2009; Kutchko *et. al.*, 2007 e 2008). Kutchko *et. al.* (2007 e 2008) usaram somente concentração de NaCl fixa de 0,17 M e os testes de

degradação do cimento foram realizados em condições experimentais de temperatura e pressão diferentes deste trabalho (50 °C e 30 MPa). Duguid (2009) usou concentração de NaCl de 0,5 M (20 °C e pressão atmosférica) e cimento Classe H contendo ou não 6% de bentonita. Somente um artigo (Barlet-Gouédard *et. al.*, 2009) relata experimentos de exposição de cimento Classe G com solução salina de NaCl 4 M saturada com CO<sub>2</sub> por apenas 2 dias, a 90 °C e 28 MPa. Não é de nosso conhecimento artigos ou estudos cujo enfoque da investigação experimental tenha sido sobre a influência da concentração salina da solução na degradação da pasta de cimento, que é o objeto de estudo deste trabalho.

A dependência da extensão da degradação da pasta de cimento em presença de CO<sub>2</sub> em meio salino é complexa, pois depende de muitos fatores que podem atuar em conjunto, além da temperatura e da pressão. Sabe-se que à medida que aumenta a salinidade a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui, que se considerado somente este fator a degradação do cimento abrandaria com o aumento da salinidade. Por outro lado, estudos de modelagem termodinâmica (Enik *et. al.*, 1990; Duan *et. al.*, 2003 e 2007) mostraram que o NaCl, principal sal presente nas águas de formação, pode atuar como um tampão mantendo assim o pH da solução, tornando sob este ponto de vista a degradação do cimento independente da concentração salina. Entretanto, a atividade química do CO<sub>2</sub> aumenta muito em função da salinidade, em relação aos outros íons presentes em solução à medida que a degradação aumenta. Portanto, os efeitos do aumento da salinidade no processo de degradação da pasta de cimento por CO<sub>2</sub> ainda não conhecidos em detalhes, ou seja, não está claro ainda se esse aumento na salinidade vai agravar ou não a degradação da pasta de cimento hidratada. Neste contexto, este trabalho visa contribuir para o conhecimento sobre integridade da pasta de cimento Classe G hidratada em poços de petróleo e gás, com características adequadas para armazenamento de carbono, em presença de soluções salinas de diferentes concentrações, tendo em vista investigar o efeito do aumento da salinidade na degradação da mesma.

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a influência da salinidade da solução aquosa no processo de degradação da pasta de cimento Classe G hidratada devido ao ataque por  $\text{CO}_2$ , enfocando aspectos relacionados com alterações microestruturais e de resistência à compressão.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Realizar experimentos de degradação da pasta de cimento Classe G que simulem condições de temperatura e pressão de um poço de injeção de  $\text{CO}_2$  de aproximadamente 1.500 m de profundidade;
- Avaliar a degradação da pasta de cimento Classe G usando sistema difásico constituído de  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido e solução salina de diferentes concentrações (0,5 M, 1 M, 2 M e 4 M de NaCl) saturada com  $\text{CO}_2$ ;
- Identificar as principais alterações químicas e estruturais da pasta de cimento Classe G quando exposta à ambiente com a presença de  $\text{CO}_2$  supercrítico, bem como determinar a extensão e características da região alterada quimicamente;
- Avaliar a resistência à compressão da pasta de cimento Classe G antes e após a exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO<sub>2</sub> na Indústria do Petróleo

O Efeito Estufa é um fenômeno natural, necessário à vida na Terra, em que gases atuam sobre os raios infravermelhos refletidos pela superfície da Terra, reenviando-os de volta para ela, mantendo assim uma temperatura estável no planeta. O fenômeno é semelhante ao ocorrido em uma estufa, que mantém o calor preso dentro de um ambiente específico. Daí o nome de "efeito estufa" (Bluchel, 2008).

O aquecimento global é resultado do lançamento excessivo de gases de efeito estufa (GEE), sobretudo o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), na atmosfera. Esses gases formam uma espécie de cobertor cada dia mais espesso, que torna o planeta cada vez mais aquecido e não permite a saída de radiação solar (Lynas, 2009).

O aquecimento global do planeta pode significar o desaparecimento de alguns países insulares e de cidades litorâneas. As regiões hoje cobertas por florestas ficarão mais sujeitas a incêndios de grandes proporções e poderão virar desertos. O aquecimento global terá consequências desastrosas, principalmente, para países menos desenvolvidos, que embora não sejam os grandes responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, não possuem recursos e tecnologia para enfrentar as adversidades geradas pelas mudanças climáticas (IPCC, 2007).

Mesmo que ocorra uma transição sem sobressaltos para uma matriz energética baseada no gás natural, em 50 anos, ou para o trinômio sol/ventos/hidrogênio, em 100 anos, o CO<sub>2</sub> já emitido vai continuar afetando o clima por muitas décadas (GISS- *Goddard Institute for Space Studies*- [www.giss.nasa.gov](http://www.giss.nasa.gov), 2005).

A matriz energética de muitos países é baseada na queima de combustíveis fósseis destacando-se o carvão de origem fóssil intensamente usado na geração de

energia. Em todo o mundo, cerca de 7 a 8 bilhões de toneladas de carvão são consumidos anualmente como combustíveis em usinas térmicas (EIA, 2012).

Atualmente, 80% da demanda de energia mundial são advindas de combustíveis fósseis: carvão (25%), gás natural (21%), petróleo (34%) (EIA, 2012). Nos Estados Unidos cerca de 50% da eletricidade é gerada a partir de usinas termelétricas a carvão, onde cada usina possui em média uma capacidade de geração de energia de 500 MW. Uma termelétrica com estas características é capaz de gerar cerca de 3 milhões de toneladas por ano de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Os EUA produzem aproximadamente 1,6 bilhões de toneladas por ano de CO<sub>2</sub> a partir das termelétricas a carvão (MIT, 2007). Segundo dados do BIRD (Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento), a China é o país que mais emite carbono à atmosfera, equivalendo a 16% do total de gases emitidos. Economias em expansão como China e Índia aumentaram nos últimos anos em 33% e 57% a emissão de gases, respectivamente. Os países em desenvolvimento também produzem cada vez mais gás carbônico, sendo atualmente responsáveis por aproximadamente dois terços da emissão total (IMC- Instituto Mundial do Carvão, 2010).

Apesar de o Brasil possuir uma matriz energética relativamente mais limpa, baseada no uso da hidroeletricidade e de biocombustíveis, a utilização de combustíveis fósseis (gás natural, derivados de petróleo e carvão mineral) deve aumentar nas próximas décadas. Dentre as fontes não renováveis de energia, o carvão merece destaque especial devido às grandes reservas existentes no país e ao incremento da geração termelétrica de eletricidade utilizando esse combustível, prevista pelo governo federal para os próximos anos (ABCM- Associação Brasileira do Carvão Mineral, 2010).

O Brasil, embora não seja um dos principais emissores de carbono a partir de combustíveis fósseis, é responsável por grande parcela das emissões devidas ao desmatamento de florestas, e integra a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Devido a isto, foram assumidos compromissos de estudos que visam reduzir os efeitos negativos sobre o clima de diversas atividades, incluindo as referentes à produção e uso da energia. O tempo de resposta climática é vagaroso e o dióxido de carbono permanece na atmosfera por um século ou mais.

A Tabela 3.1 apresenta o tempo de vida dos diferentes gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera. Todavia não existe um único valor para o tempo de vida do

CO<sub>2</sub> na atmosfera devido às diversas taxas de remoção por diferentes processos.

As fontes de CO<sub>2</sub> atmosférico podem ser separadas em dois grupos: antropogênica (decorrentes de atividades humanas) e natural. Aproximadamente um terço de todas as emissões de CO<sub>2</sub> são devidas às atividades humanas, pela queima de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade (Davison *et al.*, 2001), com cada usina de força sendo capaz de emitir anualmente vários milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Fontes naturais incluem a respiração de animais (60 Gt por ano) e a superfície dos oceanos (90 Gt por ano) (IPCC, 2007).

Tabela 3.1: Tempo de vida dos diferentes GEES na atmosfera (IPCC, 2007).

<b>Gás</b>	<b>Tempo de vida na atmosfera (anos)</b>
CO <sub>2</sub> (Dióxido de Carbono)	5 a 200
CH <sub>4</sub> (Metano)	12
NO <sub>2</sub> (Óxido Nitroso)	114
CFC-11 (Clorofluorcarbono-11)	45
HFC-23 (Hidrofluorcarbono-23)	260
CF <sub>4</sub> (perfluormetano)	> 50.000

As principais fontes de emissão significativas de CO<sub>2</sub> são queima de combustíveis fósseis (incluindo carvão, petróleo e gás natural), fabricação de cimento, fabricação de amônia, fundição de aço e metais não-ferrosos, caldeiras industriais, refinarias e poços de gás natural. No ano de 2007, por exemplo, o setor de energia elétrica foi responsável por 35,3% das emissões de CO<sub>2</sub>, o de transportes contribuiu com 24%, as indústrias com 27,1% e as residências 13,5% (IEA, 2009).

Caso as emissões de CO<sub>2</sub> continuem neste ritmo, a média de temperatura da Terra poderá aumentar de 1,5 a 4,5 °C nos próximos cem anos, além de possíveis consequências tais como mudanças no regime de chuvas e ventos, agravamento das secas, assim como elevação do nível dos oceanos de 60 cm a 1,5 metros, devido ao derretimento de parte do gelo nas calotas polares, entre outras (Houghton *et al.*, 2001). Devem ser considerados também efeitos climáticos graves como aumento da intensidade de furacões, proliferação de doenças tropicais (dengue e malária), desaparecimento de ilhas (“refugiados ambientais”), e até mesmo conflitos geopolíticos por busca de água e terras. Segundo o IPCC, a década de 1990 foi a mais quente dos últimos 1.000 anos, com o ano de 1998 considerado o mais quente do milênio.

Segundo o Programa de GEE (*Greenhouse Gas Programme*) do IEA, há muitas maneiras pelas quais as emissões de CO<sub>2</sub> podem ser reduzidas, tais como aumentando a eficiência de usinas de geração de energia ou substituindo carvão por gás natural (Davison *et al.*, 2001). Cita-se também como exemplo o **Gigaton Throwdown** (<http://www.gigatonthrowdown.org>) que foi uma iniciativa lançada para educar e inspirar investidores, empresários, líderes empresariais e políticos para entender o que seria necessário para expandir maciçamente a energia limpa nos próximos 10 anos. Para atingir a escala gigatonelada proposta, uma única tecnologia deve reduzir as emissões anuais de dióxido de carbono e gases de efeito estufa equivalentes por pelo menos 1 bilhão de toneladas métricas (uma gigatonelada) até 2020. Para uma tecnologia de geração de eletricidade, isto é equivalente a uma capacidade instalada de 205 gigawatts (GW) de energia livre de carbono (em 100% da capacidade) em 2020. As novas tecnologias que foram analisadas e propostas são exemplos do potencial de intensificar a tecnologia de energia limpa: biocombustível, energia solar fotovoltaica, energia eólica, energia nuclear, busca de eficiência energética na construção civil, uso de concentradores de energia solar, uso de carros elétricos, investimentos em novos materiais de construção (os chamados materiais verdes), uso de sistemas geotérmicos para geração de energia.

Em planejamento e perspectivas de longo prazo, o sistema mundial de energia pode lastrear-se em fontes de energias renováveis e mais limpas. Assim, descarbonizar o uso de combustíveis fósseis, pela captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, ajudaria na transição para um futuro sistema de energia livre de carbono. A Figura 3.1 mostra as fontes de energia primária do Brasil em 2007-2008. A Tabela 3.2 ilustra a matriz de energia elétrica do Brasil. A Figura 3.2 ilustra o consumo mundial de energia até 2060.

Resumindo, existem três modos de reduzir as emissões de carbono antropogênicas:

- Aumentar a eficiência energética, produzindo menos CO<sub>2</sub> por unidade de emprego de energia (transportes, indústrias e moradias);
- Descarbonização do fornecimento de energia (por meio de utilização de fontes de energia renovável ou alternativa);
- Captura de CO<sub>2</sub> de correntes de resíduos para subsequente sequestro ou armazenamento.

As tecnologias de captura e armazenamento de carbono podem permitir uma alternativa importante para a substituição na matriz energética global, sendo o sequestro uma forma viável de reduzir as concentrações de CO<sub>2</sub> sem reduzir as emissões. Todavia, para se obter a estabilização atmosférica de forma aceitável, as tecnologias de sequestro e armazenamento de carbono precisam apresentar baixo custo, fato que ainda não ocorre (IPCC, 2007; Ravagnani, 2007).

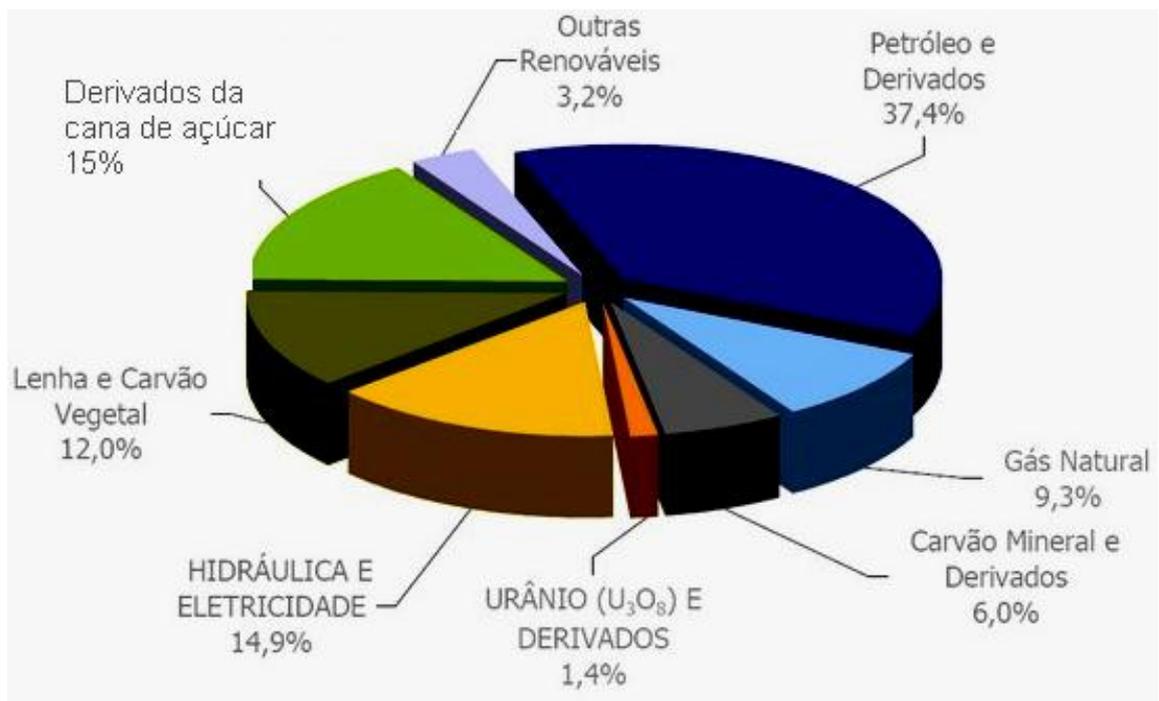


Figura 3.1: Fontes de Energia Primária do Brasil 2007-2008 (BEN-Balanco Energético Nacional, 2007).

Tabela 3.2: Matriz de energia elétrica do Brasil (%). (MME-Ministério de Minas e Energia, 2007).

Combustível	Hidro	Gás	Petróleo	Biomassa	Nuclear	Carvão	Importação
%	77,3	4,7	2,8	3,5	2,5	1,3	7,9

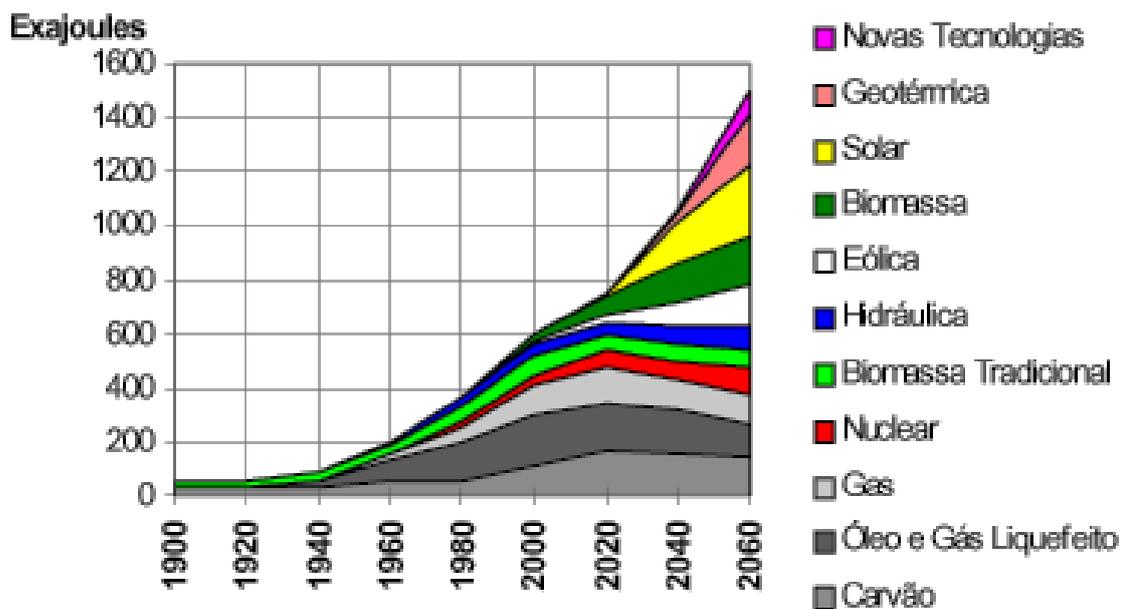


Figura 3.2: Consumo Mundial de Energia até o ano de 2060 (Shell, 2006).

### 3.1.1. Mercado de Carbono e Emissões de CO<sub>2</sub>

O emergente Mercado de Carbono representa um dos mais disputados contextos no qual o pagamento por serviços ambientais está sendo debatido. A discussão nos meios de comunicação sobre as mudanças climáticas passou das seções de meio ambiente para as das finanças e negócios. As preocupações com o meio ambiente tornaram-se preocupações econômicas.

O mercado de créditos de carbono é operado, principalmente, entre as empresas de cada país. Há duas maneiras de participar. Na primeira, seguem-se os critérios do Protocolo de Kyoto. As empresas criam projetos para reduzir suas emissões e os registram na ONU. Caso realmente surtam efeito, vão render os chamados créditos de carbono: a cada 1 tonelada de CO<sub>2</sub> que o projeto deixar de lançar à atmosfera rende 1 crédito para a companhia. Os créditos podem ser vendidos a empresas de países que já estabeleceram metas de redução para alguns setores industriais - como os da União Européia e o Japão. E essas empresas, as compradoras, utilizam o crédito para contribuir com as metas de seu país, sem reduzir suas emissões. Na segunda opção, os créditos são colocados à venda em bolsas independentes, como a Bolsa do Clima de Chicago ou a Bolsa de Mercadorias e Futuros (BM&F) Brasileira (Esparta, 2007).

Em dezembro de 1997, em Kyoto, no Japão, realizou-se o primeiro tratado internacional designado para estabilizar as emissões de gases estufa (GEEs), que culminou na decisão de adotar-se um protocolo de ações, denominado Protocolo de Kyoto, no qual ficou estabelecido que os países desenvolvidos assumissem a responsabilidade de reduzir individualmente ou em conjunto, no mínimo, uma média de 5,2% do nível de suas emissões de GEEs em relação aos níveis emitidos em 1990, no período de 2008 a 2012. No entanto, segundo o IPCC, seria necessária uma redução imediata das emissões de CO<sub>2</sub> de 60% para estabilizar as concentrações na atmosfera aos níveis de 1990 (IPCC, 2007).

Os preços (em US\$) por tonelada de créditos de CO<sub>2</sub> indicam se o sequestro de CO<sub>2</sub> é uma opção atrativa economicamente e está intimamente ligado com o vigor da economia mundial, podendo dessa forma, variar enormemente, sendo esse valor atribuído a suposições de desempenho e eficiência das empresas, bem como a redução de emissões a serem realizadas, as opções de mitigação e aos tipos de mercados. Segundo a *Point Carbon* ([www.pointcarbon.com](http://www.pointcarbon.com)) em 19 de março de 2012 a tonelada de CO<sub>2</sub> estava cotada a US\$ 7,03 (queda de 0,10% em relação ao início do mês).

### **3.1.2. O Petróleo no Brasil**

A história do petróleo no Brasil (Thomas, 2004) começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia. No ano seguinte, o inglês Samuel Allport, durante a construção da Estrada de Ferro Leste Brasileiro, observa o gotejamento de óleo em Lobato, no subúrbio de Salvador. Contudo, as primeiras notícias sobre pesquisas diretamente relacionadas ao petróleo ocorrem em Alagoas em 1891, em função da existência de sedimentos argilosos betuminosos no litoral. O primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo, porém, foi perfurado somente em 1897, por Eugênio Ferreira Camargo, no município de Bofete, no estado de São Paulo. Este poço atingiu a profundidade final de 488 metros e, segundo relatos da época, produziu 0,5 m<sup>3</sup> de óleo. Em 1919 foi criado o Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, que perfura, sem sucesso, 63 poços nos estados

do Pará, Alagoas, Bahia, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

Até o final de 1939 aproximadamente 80 poços tinham sido perfurados. O primeiro campo comercial, entretanto, foi descoberto somente em 1941, em Candeias, BA.

A partir de 1953, no governo Vargas, foi instituído o monopólio estatal do petróleo, com a criação da Petrobras, que deu partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro.

A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m<sup>3</sup>/dia na época da criação da Petrobras para mais de 182.000 m<sup>3</sup>/dia no final dos anos 90, graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental.

Em termos exploratórios, conta-se hoje com 29 Bacias Sedimentares (Figura 3.3), totalizando 6,4 milhões de km<sup>2</sup> (Proterozoico ao Recente) com cerca de 15 bilhões de barris de óleos equivalentes (Bi boe,) *onshore* e *offshore*, sendo o Brasil o 16º país no *ranking* mundial de reservas comprovadas, o 15º em produção diária e o 7º em consumo diário (IBP, 2009).

As Tabelas 3.3 e 3.4 mostram dados da produção de petróleo e gás da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para exploração em terra e em mar, respectivamente.

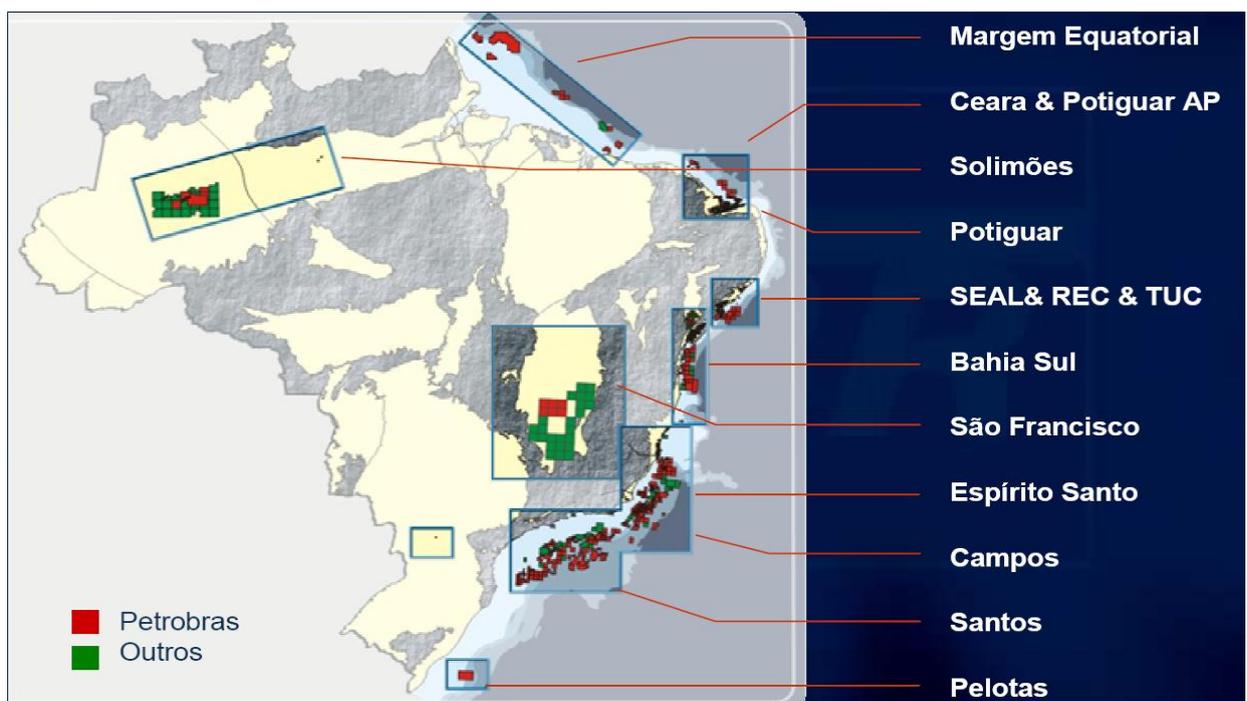


Figura 3.3: Bacias Sedimentares - Perspectivas Exploratórias (IBP, 2009).

Tabela 3.3: Dados da Produção de Petróleo e Gás em 2008 em terra (onshore) (ANP, 2009).

<b>Estado</b>	<b>Petróleo (milhões m³)</b>	<b>Petróleo (milhões barris)</b>	<b>Gás (milhões m³)</b>
Alagoas	1,37	8,65	3.008,90
Amazonas	16,04	100,88	51.132,16
Bahia	34,36	216,14	8.341,90
Ceará	1,34	8,40	0,00
Espírito Santo	8,59	54,01	1.106,42
Paraná	0,00	0,00	1,12
Rio Gd do Norte	42,07	264,00	1.936,01
Sergipe	36,85	231,82	761,29
<b>Total</b>	<b>140,62</b>	<b>894,49</b>	<b>66.297,69</b>

Tabela 3.4: Dados da Produção de Petróleo e Gás em 2008 em mar (offshore) (ANP, 2009).

<b>Estado</b>	<b>Petróleo (milhões m³)</b>	<b>Petróleo (milhões barris)</b>	<b>Gás (milhões m³)</b>
Alagoas	0,12	0,73	850,04
Bahia	3,31	20,82	26.423,02
Ceará	9,15	57,54	824,58
Espírito Santo	119,80	753,57	31.054,90
Paraná	2,38	14,99	559,13
Rio de Janeiro	1.517,90	9.547,62	135.206,58
Rio Gd do Norte	15,14	95,24	10.303,64
São Paulo	0,21	1,31	1.186,40
Sergipe	5,51	34,64	2.841,88
<b>Total</b>	<b>1.670,52</b>	<b>10.526,46</b>	<b>209.250,16</b>

### 3.1.3. O Pré-Sal

O Pré-Sal é uma camada de sal que está enterrada no fundo do mar e que serviu de tampão para que os organismos microscópicos que se depositaram no mar primordial, formado pelo afastamento dos continentes sul americano e africano, se tornassem petróleo. Antigamente a África e a América do Sul eram unidas, quando a Terra, que é feita de camadas móveis, se rompeu, para formar o que é hoje o Oceano Atlântico. Nos primórdios, formaram-se vários mares rasos que receberam algas e microorganismos chamados de fitoplâncton e zooplâncton. Estes, quando morreram, foram enterrados sob o sal formado pela evaporação da água nestes

mares rasos, e terras, que os geólogos chamam de sedimentos, também enterraram estes microorganismos que, sob pressão e com o passar do tempo, transformaram-se neste petróleo que hoje é encontrado no sudeste do Brasil.

A chamada camada Pré-Sal (“Cluster Pré-Sal”) é uma faixa que se estende ao longo de 800 quilômetros entre os Estados do Espírito Santo e Santa Catarina, abaixo do leito do mar, e engloba três bacias sedimentares (Espírito Santo, Campos e Santos). O petróleo encontrado nesta área está a profundidades que superam os 7 mil metros, abaixo de uma extensa camada de sal que, segundo geólogos, conservam a qualidade do petróleo.

Vários campos e poços de petróleo já foram descobertos no Pré-Sal (Figura 3.4), entre eles o de Tupi, o principal. Há também os nomeados de Guará, Bem-Te-Vi, Carioca, Júpiter e Lara, entre outros. As reservas provadas são da ordem de 14,4 bilhões boe (bilhões de barris de óleo equivalente), sendo 16% gás rico em CO<sub>2</sub>. Porém, estudos recentes apontam a possibilidade de que as reservas do Pré-Sal cheguem a 30-50 bi boe com até 40% de gás rico em CO<sub>2</sub> (IBP, 2009).

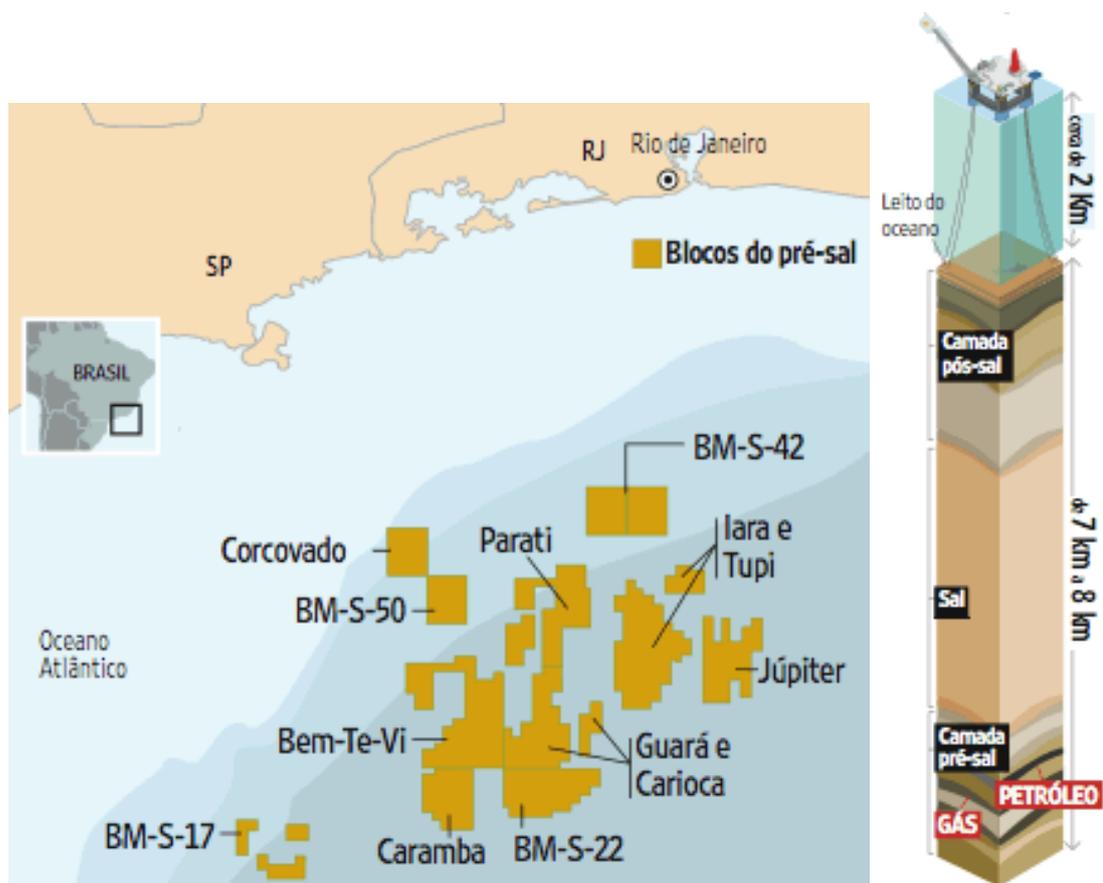


Figura 3.4: Descobertas da camada Pré-Sal na Bacia de Santos (Jornal Folha de São Paulo, 2009 adaptado de Petrobras, 2008).

## **3.2. Sequestro de CO<sub>2</sub>**

### **3.2.1. Conceituação**

Convencionou-se chamar de “sequestro de CO<sub>2</sub>”, a remoção do gás que seria emitido ou permaneceria na atmosfera com posterior armazenamento em local seguro, por tempo indeterminado e aceito ambientalmente. O sequestro de CO<sub>2</sub> é caracterizado de duas formas: sequestro direto e sequestro indireto. O sequestro direto ocorre quando o gás é capturado no ponto de geração, antes de ser emitido para a atmosfera, com conseqüente armazenamento em formações geológicas ou oceanos, por até milhares de anos. O sequestro indireto é o processo em que o gás é capturado após ter sido absorvido na atmosfera e essa captura se dá por meio da absorção pelas plantas ou pela fixação de carbono no solo (Costa, 2009, Wildenborg, 2005).

O termo sequestro de CO<sub>2</sub> se refere às atividades de captura, compressão, transporte e armazenamento (ou utilização). O sequestro de carbono para ser bem sucedido, precisa apresentar práticas e técnicas que atendam aos seguintes pressupostos:

- Armazenamento estável e seguro por longos prazos;
- Aceitável ambientalmente;
- Ser rentável e competitivo.

Segundo Herzog *et al.* (2004), para o sequestro de carbono tornar-se prática comum, é necessário analisar a possibilidade dos vários sítios de armazenamento em um processo aberto e aceitável publicamente, além da necessidade de liderança da indústria e do governo para demonstrar estas tecnologias em uma escala suficientemente alta.

### **3.2.2. Armazenamento Geológico de Carbono**

Enormes benefícios ambientais podem ser obtidos com a injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios geológicos, garantindo um armazenamento seguro e permanente, bem como, dividendos econômicos e benefícios fiscais através de Créditos de Carbono. Não menos importante, é a recuperação de óleo via processo EOR, onde o CO<sub>2</sub>

injetado, angaria produção adicional de petróleo e gás.

O Quadro 3.1 apresenta o comparativo das diversas opções de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Na Tabela 3.6 apresentam-se as capacidades mundiais estimadas para armazenamento em vários tipos de reservatórios. Como uma comparação para as capacidades de armazenamento, nota-se que as quantidades de emissões antropogênicas globais estão em torno de 8,4 GtC por ano (EIA, 2012). Pelos intervalos apresentados na Tabela 3.5, pode-se observar que as estimativas da capacidade dos diversos tipos de reservatórios elencados indicam grandes incertezas. Deve-se salientar que a opção utilização não inclui as alternativas de EOR e ECBMR (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery* -recuperação avançada de metano a partir de camadas de carvão). Estas opções de utilização estão incluídas nas opções de armazenamento em reservatórios de óleo e gás e leitos de carvão, respectivamente.

Quadro 3.1: Comparação de opções de armazenamento geológico (Herzog et al., 1997).

<b>Opção de Armazenamento</b>	<b>Capacidade Relativa</b>	<b>Custo Relativo</b>	<b>Integridade do Armazenamento</b>	<b>Conhecimento Tecnológico</b>
Reservatórios Ativos de Óleo (EOR)	Baixa	Muito Baixo	Boa	Alto
Leitos de Carvão	Desconhecida	Baixo	Desconhecida	Desconhecido
Reservatórios Depletados de Óleo e Gás	Moderada	Baixo	Boa	Alto
Aquíferos Profundos	Alta	Desconhecido	Desconhecida	Desconhecido
Domos de Sal	Alta	Muito Alto	Boa	Alto

A Figura 3.5 apresenta uma de algumas possíveis opções de depósitos de CO<sub>2</sub> de forma ilustrada.

O armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios depletados é considerado uma das opções mais importantes para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> para atmosfera, apesar dos aquíferos salinos profundos terem maior potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> entre os meios existentes. Isto ocorre porque a infra-estrutura subterrânea e de superfície como poços, equipamentos e gasodutos existentes nos reservatórios depletados constitui-se em benefícios econômicos, pois os mesmos estão disponíveis no local de injeção de CO<sub>2</sub> e podem ser usados com pequenas modificações dos equipamentos (Li *et al.*, 2006).

Tabela 3.5: Capacidade mundial do potencial de reservatórios para armazenamento de CO<sub>2</sub>. As ordens de grandeza são estimativas (Adaptado de Herzog & Golomb, 2004).

Tipo de Reservatório	Capacidade Mundial Estimada
Oceanos	1.000 a 10.000 GtC
Formações Salinas Profundas	100 a 10.000 GtC
Reservatórios Depletados de Óleo e Gás	100 a 1.000 GtC
Leitos de Carvão	10 a 1.000 GtC
Terrestre	10 a 100 GtC
Utilização	Atualmente < 0,1 GtC/ano

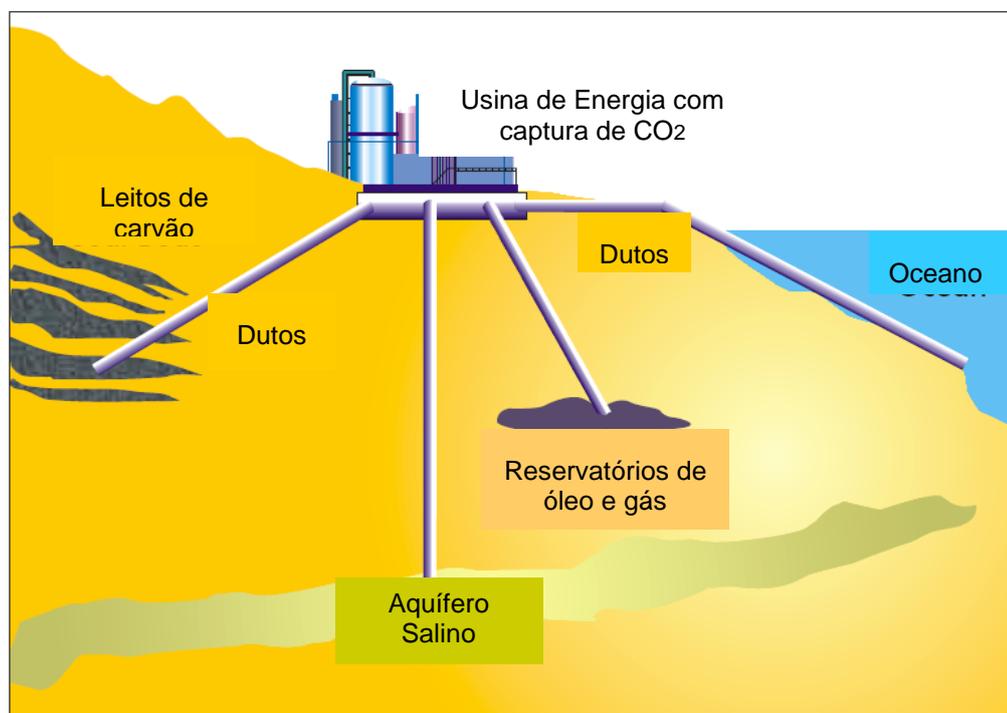


Figura 3.5: Opções para estocagem de CO<sub>2</sub> (Adaptado de Wallace, 2000).

A produção de um reservatório é de 25 anos em média, e após esse período, este se encontra com esgotamento da taxa de produção, apresentando grande potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por longos períodos de tempo, após serem fechados por diversos tampões de pasta de cimento para evitar a fuga e escape de fluídos à superfície (Lécolier *et al.*, 2007).

Um armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> eficiente depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamentos físicos e geoquímicos, na qual controlam a migração do volume de CO<sub>2</sub> injetado em uma fase imiscível (IPCC, 2005).

O principal meio de aprisionamento geológico de CO<sub>2</sub> é via mecanismo físico

sob selos de baixa permeabilidade (*caprock*), tais como os xistos e as camadas de sal (Figura 3.6). As bacias sedimentares são fisicamente ligadas por armadilhas estruturais, que incluem formações rochosas fraturadas ou dobradas; tais falhas podem agir como barreiras de permeabilidade. Já as armadilhas estratigráficas são formadas por mudanças nos tipos de rochas causadas pela variação do meio onde foram depositadas, gerando barreiras de permeabilidade (Waldie, 2006).

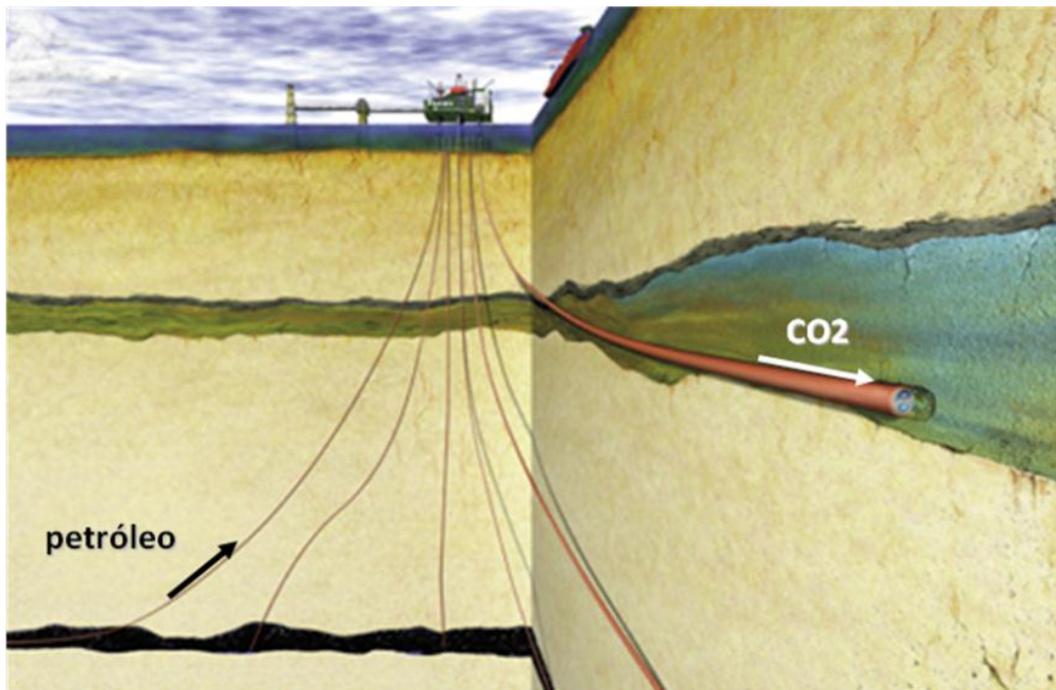


Figura 3.6: Devolvendo o carbono ao subsolo (Ketzer, 2006).

O estudo do potencial de Armazenamento Geológico no Brasil foi feito através de um projeto realizado pelo Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - CEPAC na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS (Ketzer *et al.*, 2007). No Brasil o CO<sub>2</sub> é transportado desde 1987 pela Petrobras para ser reinjetado para realizar recuperação avançada de petróleo. O CO<sub>2</sub> transportado é proveniente de uma Indústria de Produção de Amina localizada no Pólo Petroquímico de Camaçari e é levado para o campo de exploração de petróleo de Buracica, Rio Pojuca e Miranda para realizar a Recuperação Avançada de Petróleo na Bacia Sedimentar do Recôncavo, localizada na Bahia (Cunha *et al.*, 2008). Sendo assim, tendo os conhecimentos bem desenvolvidos tanto na área de transporte como injeção de CO<sub>2</sub>, surgiu o interesse em pesquisar o potencial de sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no

Brasil como um todo.

O Projeto citado chama-se CarbMap Brasil e tem como objetivo principal realizar o cruzamento espacial entre as fontes estacionárias de emissões e as bacias sedimentares que são possíveis reservatórios para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, e assim analisar o potencial do sequestro geológico de carbono no Brasil. O cruzamento entre as fontes e as bacias sedimentares considerou um raio de até 300 km, ou seja, distância máxima considerada para transporte de CO<sub>2</sub> no projeto. Outro objetivo do projeto é quantificar a capacidade de armazenamento das bacias sedimentares no território brasileiro. Isto foi realizado utilizando uma metodologia para estimar a capacidade teórica e efetiva de armazenamento no território brasileiro.

A metodologia leva em consideração dados como porosidade útil, área de abrangência do reservatório, volume de areia, espessura do corpo (reservatórios) além da produção de petróleo e gás no Brasil (Machado, 2008). A Figura 3.7 mostra as bacias sedimentares brasileiras que seriam possíveis reservatórios para o CO<sub>2</sub>.



Figura 3.7: Bacias sedimentares brasileiras que apresentam potencial para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. (Projeto CARBMAP-CEPAC/PUCRS, 2010).

As bacias sedimentares brasileiras representam cerca de 50% da área do território nacional, ocupando 4,9 milhões de km<sup>2</sup> em terra. No mar, a área sedimentar brasileira é de 2,6 milhões de km<sup>2</sup>. O total da área sedimentar brasileira é cerca de 6% da área sedimentar do mundo (Dino, 2008).

Os resultados preliminares do projeto indicaram que os aquíferos salinos possuem a maior capacidade teórica de armazenamento de CO<sub>2</sub> quando comparados aos outros dois tipos de reservatórios estudados (Ketzer *et al.*, 2007).

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> também vem sendo realizado em reservatórios de gás já depletados, como é o caso do Projeto Sleipner, no Mar do Norte, há cerca de 250 km de distância da costa da Noruega, o primeiro projeto de escala comercial de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> está em operação, tendo iniciado em 1996 (Herzog & Golomb, 2004).

O Projeto Sleipner, operado pela petrolífera norueguesa Statoil, consiste na injeção de CO<sub>2</sub> a 800 metros abaixo do fundo do Mar do Norte (aquífero salino profundo), sendo responsável por, anualmente, o armazenamento de um milhão de toneladas de CO<sub>2</sub>, o equivalente a cerca de 3% das emissões totais anuais de CO<sub>2</sub> da Noruega (Baklid *et al.*, 1996, Hustad *et al.*, 2000, Seierstein, 2001, Ravagnani, 2007). Isso contrasta com a maioria dos campos de gás no mundo, onde o CO<sub>2</sub> separado é simplesmente lançado na atmosfera.

Da implantação deste projeto, espera-se que até o final do tempo de vida do projeto sejam armazenados em torno de 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. A grande motivação para a realização deste empreendimento foi o custo de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, taxada pelo governo Norueguês em U\$\$ 50 por tonelada (a taxa foi reduzida para US\$ 38 por tonelada em 1º de janeiro de 2000) (Ravagnani, 2007).

O investimento total do empreendimento foi de 80 milhões de dólares. Entretanto se o CO<sub>2</sub> estivesse sendo liberado para a atmosfera, a empresa estaria desembolsando 50 milhões de dólares a cada ano entre 1996 e 1999 com taxas por emissão impostas pelo governo Norueguês.

O Projeto Sleipner (Figura 3.8) apresentou, dentre os indicadores econômicos, um VPL igual a zero em apenas um ano e meio da atividade, o que indica que seu *payback* simples foi de 1,5 anos. Mas estes resultados só foram possíveis para este curto espaço de tempo porque o governo Norueguês cobra taxas pela emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, dessa forma somente com a economia dessas taxas, o investimento foi retomado em um ano e meio (Baklid *et al.*, 1996,

Hustad *et. al.*, 2000, Seierstein, 2001, Ravagnani, 2007).

Logo, cabe ressaltar a importância da adoção pelos países desenvolvidos, bem como os em desenvolvimento, de políticas públicas que incluam taxaço sobre a emissão de GEEs para atmosfera, vislumbrando a adoção de novas tecnologias que combatam de forma concomitante o aquecimento global e a reduço dessas emissões.

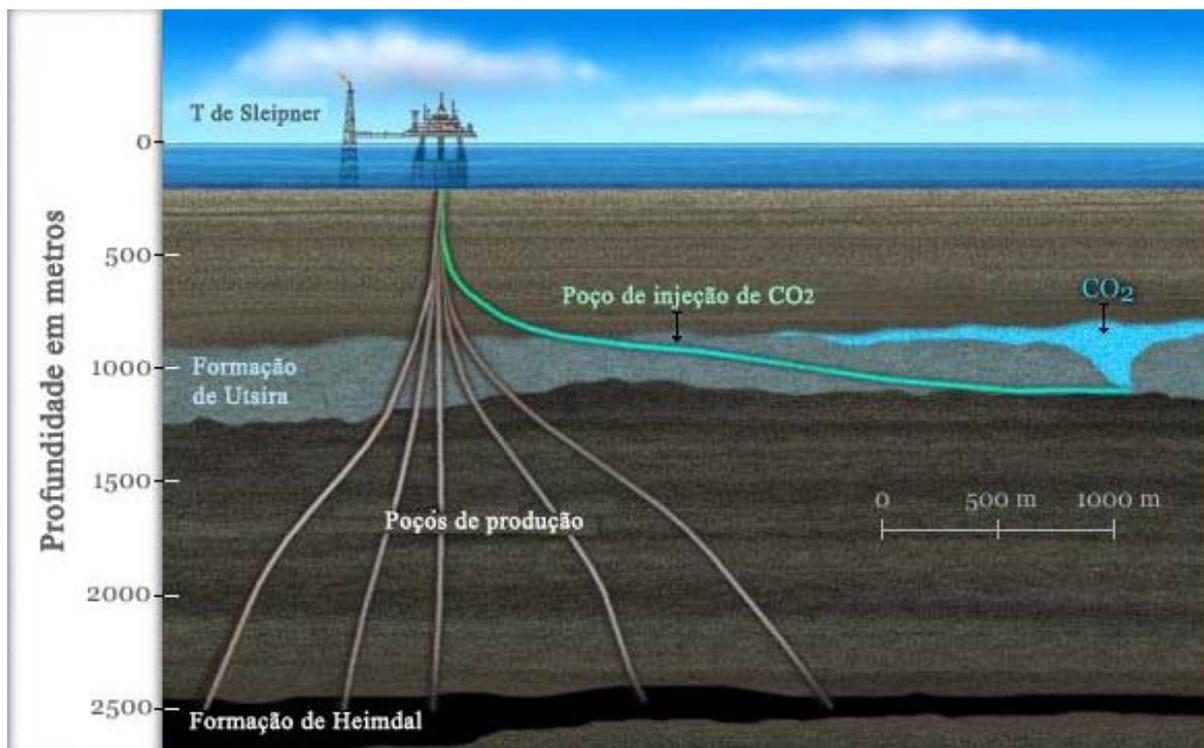


Figura 3.8: Campo de Sleipner-Mar do Norte-Noruega (Schlumberger, [www.slb.com](http://www.slb.com), 2008).

### 3.2.3. Recuperação Avançada de Óleo (EOR) e Armazenamento Geológico de Carbono

Quando a produção primária de gás ou óleo em um reservatório cessa, não se trata da exaustão física do gás e/ou óleo, mas sim da queda da pressão do reservatório abaixo de certo nível, quando não é mais econômico continuar produzindo (Ayres e Weaver, 1998). O método de Recuperação Avançada de Óleo – EOR (*Enhanced Oil Recovery*) pode ser realizado por via química, térmica ou por injeção de gás. Então, à medida que os campos de óleo se aproximam de um estágio de maturidade, a recuperação avançada de óleo deve ser considerada para

recuperar mais óleo dos reservatórios, estendendo a vida útil do campo.

A operação de EOR tem o potencial de recuperar adicionalmente de 6 a 15% do óleo original *in situ*, aumentando de 10 a 30% a produção total de um reservatório de óleo.

No processo de EOR por injeção de gás é um dos mais utilizados. O  $\text{CO}_2$  é um excelente solvente em operações de EOR e é mais eficaz que outros gases para recuperar parte do óleo original *in situ* que a recuperação secundária pode ter deixado para trás (Waldie, 2003). Neste caso, o  $\text{CO}_2$  é usado no estado supercrítico para extrair mais óleo dos reservatórios maduros, deslocando o óleo residual deixado *in situ* após a produção primária e recuperação. Pode ser mais lucrativo recuperar um barril de óleo utilizando a injeção de  $\text{CO}_2$  do que explorar e perfurar um novo poço (Bradley, 2001). A Figura 3.9 mostra um esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de  $\text{CO}_2$ .

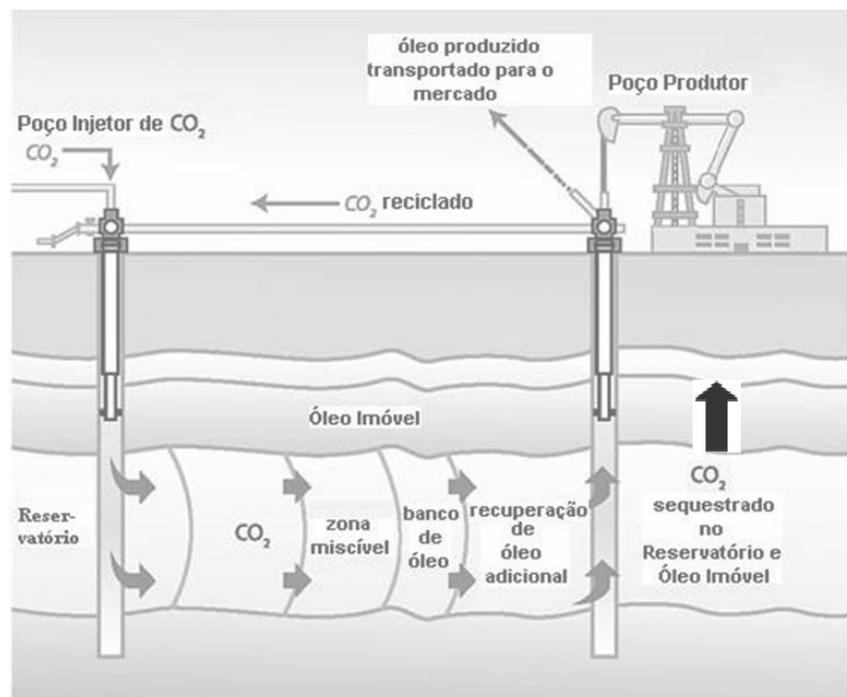


Figura 3.9: Esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de  $\text{CO}_2$  (Adaptado do IPCC, 2005).

Por tratar-se de fonte econômica, visto que aumenta a mobilidade do óleo e produtividade do reservatório, esse procedimento vem ganhando espaço, onde hoje concilia interesses econômicos e ambientais, sendo uma opção atrativa para redução das emissões líquidas  $\text{CO}_2$  (Klara e Byrer, 2003; Gaspar et. al. 2005).

Os líderes mundiais em tecnologia de recuperação melhorada de óleo são os Estados Unidos, que utilizam aproximadamente 32 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>/ano para este propósito (U.S. DOE, 2007). O Canadá também se destaca, onde um produtor independente de óleo e gás no campo de Weyburn em Saskatchewan estuda e aplica esses mecanismos, com fornecimento do CO<sub>2</sub> por uma planta de gaseificação de carvão, transportado por um gasoduto de 325 km ([www.sasklabourrelationsboard.com](http://www.sasklabourrelationsboard.com)). A primeira fase começou em 2000 com a injeção de 5.000 toneladas de CO<sub>2</sub> por dia, com pureza de 95%. Atualmente no Brasil, a Petrobras tem um projeto de recuperação avançada de petróleo na Bacia do Recôncavo Baiano com intenção de alterar o foco para o sequestro de carbono (Shecaira, 2004, EPRI, 1999).

Segundo Gale (2001), existem algumas barreiras para implementar a operação CO<sub>2</sub>-EOR como um meio de sequestro, tais como: a) compreensão dos processos envolvidos no reservatório, com avaliação de longo prazo dos efeitos do CO<sub>2</sub> no reservatório, b) elevados custos de captura, processamento e transporte de CO<sub>2</sub> antropogênico, particularmente de instalações de geração de energia, c) desenvolvimento de tecnologias de monitoração e d) esclarecimentos de protocolos das transações de emissões.

A recuperação melhorada de óleo representa uma oportunidade importante para sequestrar carbono a baixo custo, devido às receitas de óleo ou gás recuperado. Os custos de armazenamento de CO<sub>2</sub> são compensados pela receita extra de óleo que não seria produzido sem a combinação CO<sub>2</sub> EOR, resultado de uma opção economicamente atrativa (Herzog & Golomb, 2004). O sequestro de CO<sub>2</sub> via EOR é a tecnologia mais viável para a redução de custo em curto prazo, devido aos altos preços do óleo, contribuindo com a mitigação dos GEEs e suas implicações nas mudanças climáticas.

### **3.3. Integridade de Poços**

#### **3.3.1. Construção de Poços**

A construção de um poço consiste primeiramente na perfuração, a qual é realizada principalmente com o uso de uma broca rotativa que destrói a formação

rochosa. Como meio de refrigeração da broca é utilizado um fluxo contínuo de fluido de perfuração conhecido também como lama (como por exemplo, bentonita), bombeado pelo interior da mesma, o qual remove a rocha cortada trazendo-a para a superfície. Uma vez que uma seção do poço é perfurada, a broca é removida do furo, sem a remoção da lama de perfuração, e um tubo de revestimento de aço é colocado no seu interior (Lécolier, 2007). Após a colocação do tubo de revestimento no interior da perfuração, realiza-se o bombeamento de uma pasta de cimento (cimento e água recentemente misturados) para o fundo do poço por dentro do tubo de revestimento e então, o fluxo de pasta de cimento fluida sobe por diferença de pressão no espaço anular entre a parede externa do tubo e a parede do poço (Lécolier, 2007). Este processo está exemplificado na Figura 3.10, e é chamado de cimentação do poço.

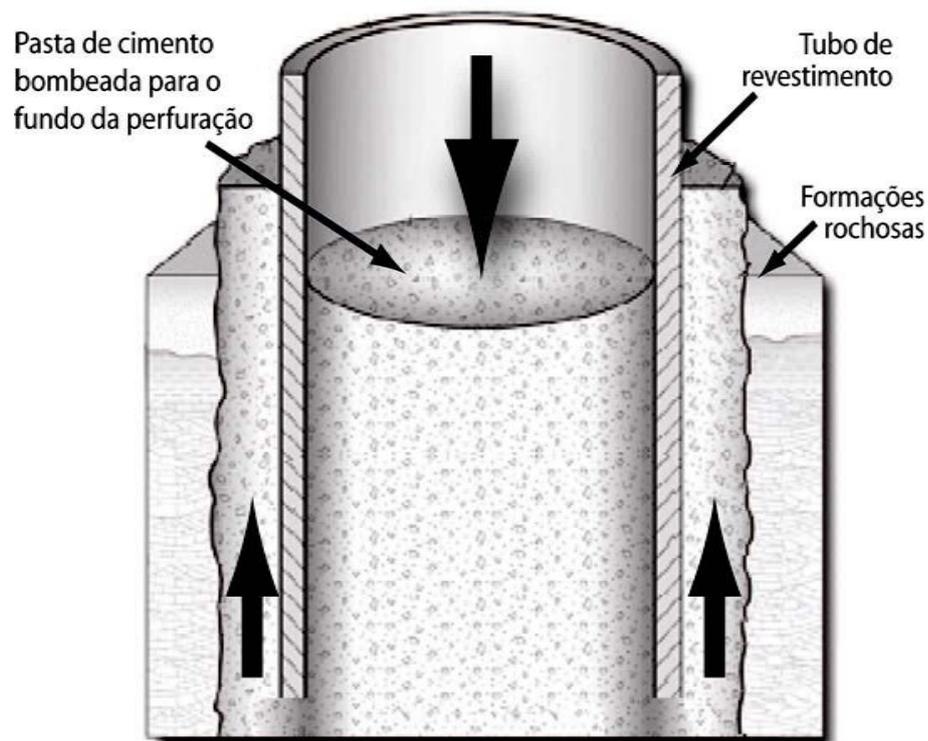


Figura 3.10: Ilustração de como é realizada a cimentação de um poço de petróleo (modificada de Gasda *et al.*, 2004).

A etapa de cimentação é responsável por realizar o isolamento do poço com a superfície entre a tubulação de revestimento e as formações rochosas que foram perfuradas. Esta é provavelmente a operação mais importante no desenvolvimento de um poço de óleo ou gás (Lécolier, 2007; Le Saoût, 2006) e o isolamento

produzido pelo anel de cimento deve assegurar a integridade do poço (quanto a vazamentos e solicitações mecânicas) e das formações durante os períodos de exploração dos hidrocarbonetos e injeção do CO<sub>2</sub>, bem como garantir o armazenamento por longo período de tempo (Cailly, 2005). Dessa forma, para que um perfeito isolamento ocorra, o fluido (lama) de perfuração deve ser removido completamente do espaço anular por meio do preenchimento com a pasta de cimento, pois um isolamento zonal incompleto pode levar a problemas de poluição ambiental ou taxas de produção mais baixas do que as esperadas. Isto significa que a pasta de cimento deve prevenir qualquer circulação de fluidos (gás, óleo, água e CO<sub>2</sub>) entre diferentes camadas de rochas (Lécolier, 2007). Além do isolamento, a pasta de cimento tem os seguintes objetivos:

- Suportar o revestimento;
- Selar zonas com perda de circulação;
- Proteger o tubo de revestimento da corrosão causada pela água e/ou gás da formação;
- Proteger a sapata do revestimento contra impacto durante a perfuração da próxima fase;
- Evitar movimentação de fluidos entre zonas diferentes;
- Selar definitivamente poços abandonados (tamponamento).

A perfuração completa de um poço é realizada em várias etapas, como ilustrado na Figura 3.11. Cada nova etapa é composta por uma perfuração de menor diâmetro que a anterior, colocação de um tubo de menor diâmetro da superfície até o final da perfuração e finalizada com a cimentação de toda extensão do poço. Estas etapas se repetem até se atingir a profundidade desejada do poço.

Após as etapas de construção, o poço está pronto para ser explorado. Define-se como completação, o conjunto de serviços efetuados no poço desde o momento no qual a broca atinge a base da zona produtora e ocorre a cimentação do revestimento de produção. A completação consiste em transformar o poço perfurado em uma unidade produtiva, passando a produzir óleo/gás, gerando receitas.

O período de exploração de um poço é de aproximadamente 25 anos e quando a taxa de produção fica muito baixa, o poço é abandonado devido ao baixo retorno econômico. Quando o poço é abandonado, por motivo econômico ou outro, o mesmo deve ser selado permanentemente, por uma escala de tempo geológica satisfatória, para prevenir qualquer vazamento de fluidos da formação para a

superfície, bem como acidentes.

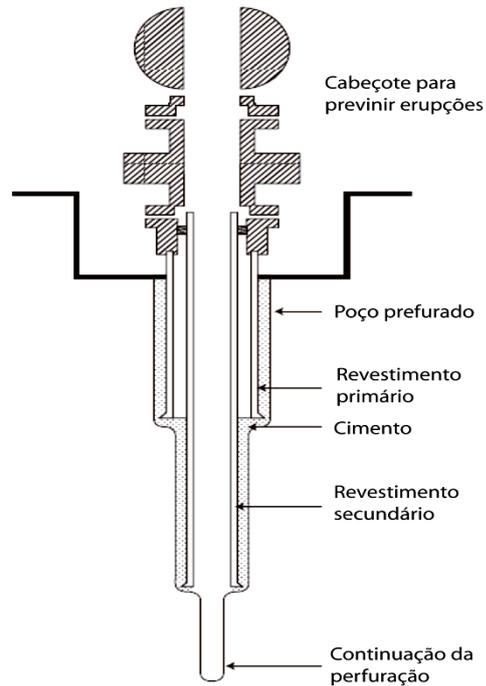


Figura 3.11. Seção transversal de uma perfuração de poço (Lécolier *et al.*, 2007).

Para selar permanentemente um poço é necessário que o mesmo seja lacrado com um plugue de cimento. Tal procedimento é conhecido por tamponamento. No caso de armazenamento do  $\text{CO}_2$ , a qualidade do tamponamento é de grande importância, pois não deve deixar que o  $\text{CO}_2$  armazenado escape através do poço para a atmosfera por um longo período de tempo (Lécolier, 2007).

### 3.3.2. Cimentos Portland Empregados na Construção de Poços

O cimento Portland é produzido a partir de materiais que fornecem cálcio e sílica. O cálcio é obtido basicamente de calcário, que por sua vez é formado por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e é extraído de fontes naturais. A argila, que contém silicatos, óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e álcalis, é comumente utilizada como fonte de sílica, mas o xisto também pode ser aplicado para este fim.

A principal representação do cimento Portland é feita por meio da quantidade de óxidos presentes em sua composição, de forma que existem quatro compostos cristalinos majoritários, os quais são o silicato tricálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), fase mais abundante no cimento conhecida como alita e representada por  $\text{C}_3\text{S}$ ; o silicato dicálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), conhecido como belita e representado por  $\text{C}_2\text{S}$ ; o aluminato

tricálcio ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), conhecido também por celita e representado por  $\text{C}_3\text{A}$ ; e o ferro aluminato tetracálcio ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ), representado por  $\text{C}_4\text{AF}$  e conhecido por ferrita (Kutchko, 2007; Mehta, 2008). Os cimentos que são utilizados em poços de petróleo são particularmente ricos em fases de silicatos (Lécolier, 2007). Existem oito classificações de cimento para poços de petróleo, segundo o Instituto Americano do Petróleo (API), em função da sua composição química e da temperatura e pressão do poço. O cimento é especificado pelas Classes A, B, C, D, E, F, G e H e qualificações Normal (N), Moderada Resistência a Sulfatos (MRS) e Alta Resistência a Sulfatos (ARS).

- **Classe A:** Cimento comum para uso em poços até 2.000 m com temperaturas inferiores a  $75^\circ\text{C}$ .
- **Classe B:** Usado até 2.000 m e temperaturas abaixo de  $75^\circ\text{C}$ . Possui baixa resistência aos sulfatos.
- **Classe C:** Para poços até 2.000 m quando uma alta resistência antecipada é requerida. Resiste aos sulfatos.
- **Classe D:** Para uso entre 2.000 e 3.500 m e temperaturas até  $110^\circ\text{C}$ . Sua resistência a pressões e sulfatos é elevada.
- **Classe E:** Previsto para uso entre 2.000 e 4.600 m em temperaturas de até  $110^\circ\text{C}$ . Próprio para altas pressões e temperaturas. Com resistência regular e alta aos sulfatos.
- **Classe F:** Adequado para poços de 3.500 a 5.300 m com temperaturas e pressões extremamente elevadas. São disponíveis com resistências regulares e altas aos sulfatos.
- **Classes G e H:** Cimentos básicos para poços de até 2.700 m em estado natural e, se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma grande faixa de profundidades e pressões. Estes cimentos permitem o uso de aditivos (como aceleradores e retardadores de pega na cimentação), pois na sua fabricação é proibida a adição de glicol ou acetatos que servem para ajudar na moagem do clínquer no processo de manufatura do cimento, uma vez que estes produtos químicos interferem diretamente no desempenho dos aditivos na pasta de cimento.

Disponíveis com resistência moderada e alta aos sulfatos. As Classes G e H de cimentos são as mais utilizadas para cimentação de poços de petróleo e ambas apresentam a mesma faixa de composição química, a única diferença entre elas é

que o cimento da Classe H tem as partículas de maior tamanho. De acordo com a norma API o conteúdo de aluminato tricálcio (C<sub>3</sub>A) para o cimento Classe G deve ser menor que 3% (Lécolier, 2007). A resistência ao sulfato é uma característica importante, pois os minerais de sulfatos são abundantes em formação de águas profundas. O sulfato (ligado com o magnésio e sódio) reage com a cal do cimento formando hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio e sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio por sua vez reage com o aluminato tricálcico do cimento para formar sulfoaluminato, que causa expansão e desagregação da pasta de cimento

Os CPPs – cimentos para poços de petróleo constituem um tipo de cimento Portland de aplicação bastante específica: a cimentação de poços petrolíferos. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao de outros tipos de cimentos normalizados no País. O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela NBR 9831 e na sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolíferos são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições de pressão e temperatura elevadas presentes a grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos (ABNT, NBR 9831, 2008).

Nas operações de cimentação de poços de petróleo, os parâmetros reológicos dos fluídos deslocados no poço são de fundamental importância para a determinação da pressão exercida na formação. Dentre os parâmetros que influenciam o comportamento reológico da pasta de cimento, podemos citar: teor de água, características do cimento, dispersante, microsilica, temperatura e pressão.

Os principais aditivos para o cimento para poços de petróleo são:

- Redutores de densidade: bentonita é o mais comum (em até 12 % do peso do cimento);
- Aditivos para aumento de densidade da pasta de cimento: sulfato de bário e hematita;
- Aceleradores do tempo de pega do cimento: o cloreto de sódio e cálcio;
- Retardadores do tempo de pega: são empregados para aumentar o tempo de bombeabilidade do cimento em poços com temperaturas elevadas. Organometálicos;
- Redutores de perda d'água: são importantes sobretudo nas cimentações secundárias;

- Redutores de fricção ou afinadores da pasta de cimento: dispersantes orgânicos;
- Aditivos controladores da perda de circulação: material fibroso, mica, etc. (Fonte: IBP, 2009).

A Tabela 3.6 ilustra a composição química e a Tabela 3.7 as propriedades físicas dos cimentos *API* Classes A a H.

Tabela 3.6: Composição química dos cimentos para poços de petróleo (API 10A, 2009).

CLASSE	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Composição Potencial típica fases, %</b>								
C <sub>3</sub> S	45	44	53	28	28	-	50	50
C <sub>2</sub> S (Fase β)	27	31	19	49	43	-	30	30
C <sub>3</sub> A	11	5	11	4	4	-	5	5
C <sub>4</sub> AF	8	13	9	12	9	-	12	12
<b>Resistência Normal (N)</b>								
Óxido de Magnésio (MgO) Max, %	6,0	NA	6,0	NA	NA	NA	NA	NA
Trióxido de Enxofre (SO <sub>3</sub> ) máx, %	3,50	NA	4,5	NA	NA	NA	NA	NA
Perda ao fogo, máx, %	3,0	NA	3,0	NA	NA	NA	NA	NA
Resíduo Insolúvel, máx, %	0,75	NA	0,75	NA	NA	NA	NA	NA
Aluminato Tricálcio (C <sub>3</sub> A), máx, %	NR	NR	15	NA	NA	NA	NA	NA
<b>Resistência a Sulfatos Moderada (MSR)</b>								
Óxido de Magnésio (MgO) máx, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de Enxofre (SO <sub>3</sub> ) máx, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduo Insolúvel, máx, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato Tricálcio (C <sub>3</sub> S), máx, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	58	58
mín, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	48	48
Aluminato Tricálcio (C <sub>3</sub> A), máx, %	NA	8	8	8	8	8	8	8
Equivalente Alcalino expresso	NA	NR	NR	NR	NR	NR	0,75	0,75
<b>Resistência a Sulfatos Alta (HSR)</b>								
Óxido de Magnésio (MgO) máx, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de Enxofre (SO <sub>3</sub> ) máx, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduo Insolúvel, máx, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato Tricálcio (C <sub>3</sub> S), máx, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	65	65
mín, %	NA	NR	NR	NR	NR	NR	48	48
Aluminato Tricálcio (C <sub>3</sub> A), máx, %	NA	3	3	3	3	3	3	3
Aluminato tetracálcico (C <sub>4</sub> AF)	NA	24	24	24	24	24	24	24
Equivalente Alcalino expresso	NA	NR	NR	NR	NR	NR	0,75 <sup>c</sup>	0,75 <sup>c</sup>

NR= Sem requisito; NA= Não aplicável

Tabela 3.7: Propriedades Físicas dos cimentos para poços de petróleo (API 10 A, 2009; Freitas, 2007; Nelson, 1990).

<b>Classe do Cimento de Poço</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,14	3,14	3,1	3,16	3,16	3,1	3,1	3,1
Superfície Específica (m <sup>2</sup> /kg)	160	160	220	150	150	-	180	160
Massa Específica da Pasta (g/cm <sup>3</sup> )	1,57	1,57	1,48	1,64	1,64	1,64	1,58	1,64
Água de mistura, % fração de cimento em massa	46	46	56	38	38	38	44	38
Teste de finura (métodos alternativos)								
Turbidimêtro (superfície específica, mínimo m <sup>2</sup> /kg)	150	160	220	NR	NR	NR	NR	NR
Permeabilidade de ar (superfície específica, min m <sup>2</sup> /kg)	280	280	400	NR	NR	NR	NR	NR
Teor de fluído livre, máximo %	NR	NR	NR	NR	NR	NR	5,9	5,9

### 3.3.3. Injeção de CO<sub>2</sub> e Riscos de Degradação dos Materiais dos Poços

A injeção de CO<sub>2</sub> em um poço requer que as seguintes principais questões sejam abordadas (Carey, 2007; Duguid, 2009):

- O CO<sub>2</sub> torna-se reativo quando dissolvido na água e pode causar corrosão/degradação dos materiais dos poços de injeção e também pode alterar as propriedades do reservatório próximo à região do poço;
- As taxas de injeção de CO<sub>2</sub> podem ser muito elevadas, as quais podem causar impacto mecânico no próprio poço ou nas estruturas adjacentes;
- O CO<sub>2</sub> deve ser armazenado por um longo período de tempo, o que impõe uma série de requerimentos para a concepção do poço e procedimentos específicos para o seu abandono.
- Todos os materiais utilizados no poço de injeção devem ser projetados para suportar elevados volumes de injeção de CO<sub>2</sub>, pressão e temperatura. Devido à problemas de corrosão, os tubos de revestimento, válvulas, etc. devem ser feitos de um material compatível ou resistente ao CO<sub>2</sub>.

Existem riscos potenciais com o passar do tempo associados aos aspectos de segurança e a integridade química dos poços, no que tange aos processos de injeção e armazenamento de CO<sub>2</sub>. Diversos fatores podem influenciar na sua integridade, incluindo cimentação e tamponamento dos poços, pressões elevadas,

corrosão do aço do tubo de revestimento e outras condições que podem concorrer para ocasionar falhas no isolamento das zonas produtoras no subsolo, podendo gerar problemas ambientais, como a fuga de fluídos poluentes para a superfície (Duguid, 2009).

Neste contexto, um dos problemas mais pertinentes nas condições de armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$  é a degradação química da pasta de cimento usada para a completação de poços, uma vez que o  $\text{CO}_2$  em presença das águas de formações forma ácido carbônico promovendo assim o ataque ácido da pasta de cimento. O ataque ácido pode gerar alterações químicas na pasta de cimento, como a dissociação de cálcio e descalcificação do silicato de cálcio hidratado com a lixiviação de íons de cálcio e precipitação de carbonato de cálcio, afetando as características de durabilidade da pasta de cimento ao longo do tempo (Dalla Vecchia, 2009, Barlet-Gouédard *et. al.*, 2006, 2007, Lécolier *et. al.*, 2007; Kutchko *et. al.*, 2007, Duguid *et. al.*, 2009, Huet *et. al.*, 2011).

As possíveis formas de vazamentos de  $\text{CO}_2$  na região do poço, ilustradas na Figura 3.12, são: entre o tubo de revestimento e o cimento, entre o plugue de cimento e o revestimento, através dos poros do cimento como um resultado da degradação do cimento, através do revestimento como resultado da corrosão, através de fraturas no cimento e entre o cimento e a rocha (Duguid *et. al.*, 2009).

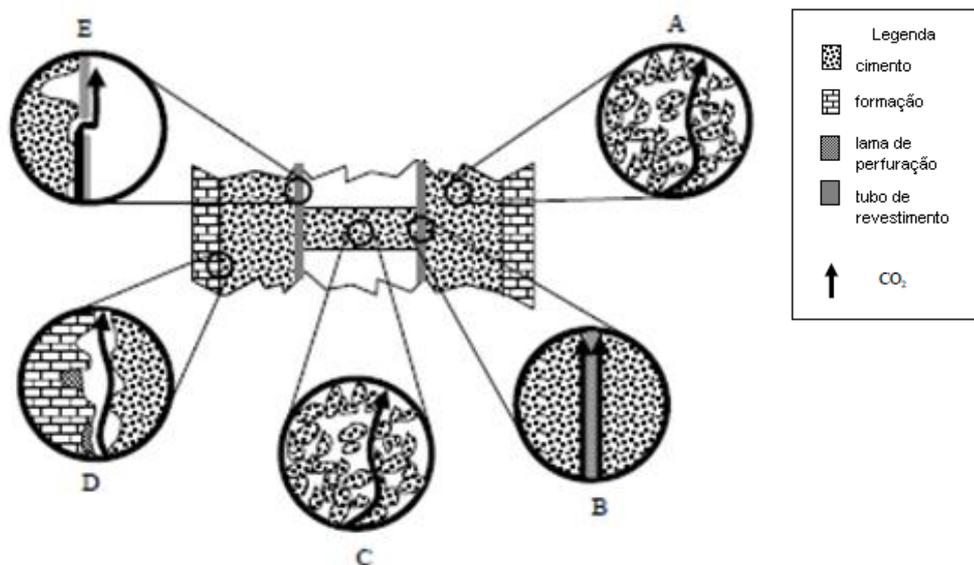


Figura 3.12: Possíveis formas de migração do  $\text{CO}_2$ . A: através dos poros da cimentação primária; B: através de defeitos existentes na interface tubo de revestimento/cimento; C: através dos poros do plugue de cimento; D: através de defeitos existentes na interface cimento/tubo de revestimento; E: através de danos causados por corrosão presentes no tubo de revestimento (Adaptado de Duguid *et. al.*, 2009).

Devido à grande quantidade de poços perfurados em uma mesma formação, vários pontos de possíveis vazamentos são criados e dessa forma é de fundamental importância estudar o efeito do armazenamento de carbono na integridade dos materiais utilizados em poços (Duguid *et. al.*, 2005). As interações entre os produtos de degradação dos materiais do poço não devem ser também negligenciados (Carey *et. al.*, 2007).

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

O CO<sub>2</sub> pode ser encontrado nas formas de sólido (gelo seco), líquido e gás, e é usado em inúmeras aplicações industriais, tais como carbonatação de bebidas, extintores de incêndio, soldagem, produção de compostos químicos, borrachas vulcanizadas, fertilizantes, e espumas de poliuretano (Herzog e Golomb, 2004). Adicionalmente, é inofensivo à saúde humana, mas uma exposição prolongada à concentração acima de 5% pode causar asfixia, perda de consciência ou até mesmo levar à morte (Saskatchewan Labour, 2001).

Na indústria do petróleo, óleo e gás, o CO<sub>2</sub> pode ser encontrado na forma natural ou ser intencionalmente injetado, como no caso do uso da tecnologia de EOR. Os reservatórios geológicos encontram-se geralmente em profundidades superiores a 800 metros, nos quais o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico (IPCC, 2005). No entanto, a profundidade em que o CO<sub>2</sub> apresenta as condições supercríticas é bastante variável, pois depende da temperatura superficial de injeção e os gradientes geotérmicos do local (Bachu *et. al.*, 2000; 2002 e 2003).

Em condições atmosféricas normais, o CO<sub>2</sub> é termodinamicamente estável com uma densidade de 1,87 kg/m<sup>3</sup>, maior que a do ar. Já no estado supercrítico, temperaturas superiores a 31,1°C e pressões superiores a 7,38 MPa, o CO<sub>2</sub> se comporta como um gás com densidades elevadas, que variam entre 150 kg/m<sup>3</sup> a 800 kg/m<sup>3</sup>, similares as de um estado líquido (Bachu *et. al.*, 2003). Figura 3.13 mostra o diagrama de fases do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões.

Quanto maior for a densidade do CO<sub>2</sub> mais eficiente será o seu aprisionamento geológico como uma fase imiscível. Além disso, as forças ascendentes que proporcionam a migração do CO<sub>2</sub> diminuem com o aumento da

densidade, sendo mais eficiente o armazenamento do gás (Bachu *et. al.*, 2003).

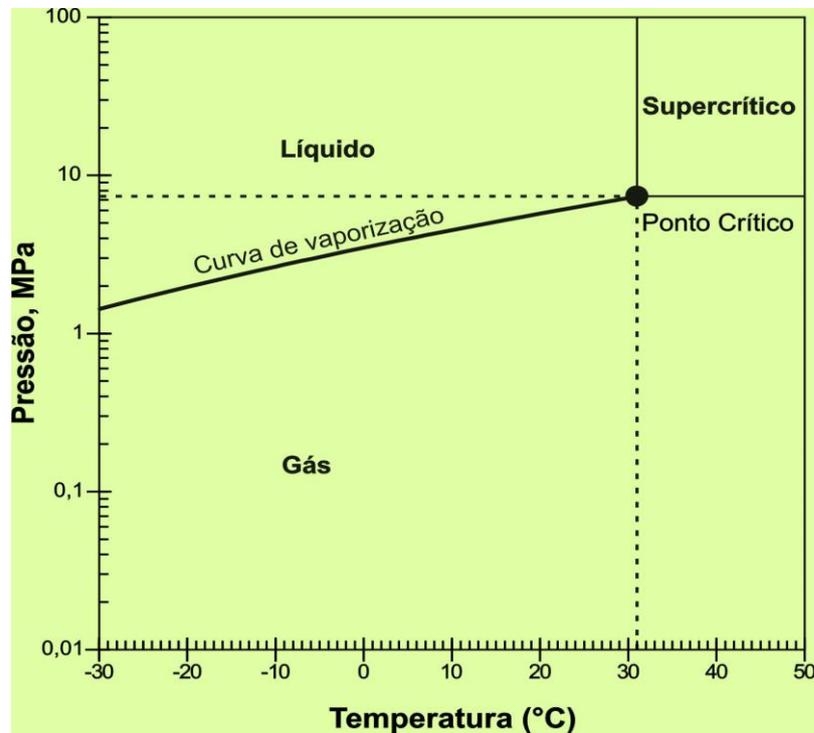
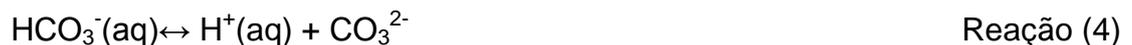


Figura 3.13: Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e pressões (Bachu *et. al.*, 2002).

O CO<sub>2</sub> gasoso ou seco não é corrosivo para os materiais dos poços. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), como o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), é um gás ácido fraco e se torna corrosivo quando dissolvido em água.

A dissolução do CO<sub>2</sub> na água envolve as seguintes reações químicas, ocorrendo a formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bicarbonato aquoso (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), conforme equações abaixo.



### 3.4.1. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em Água

Nas condições de armazenamento geológico de carbono usualmente duas fases coexistem, CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e solução aquosa saturada com CO<sub>2</sub>, o que

tem levado a vários estudos relacionados com a solubilidade do CO<sub>2</sub> desses componentes em função da temperatura e pressão (Enick *et. al.*, 1990; Duan *et al.*, 2008 e Li *et al.*, 2007). Predizer o potencial de armazenamento de carbono por longo tempo requer cálculos das propriedades termodinâmicas dos fluidos das formações em elevadas temperaturas e pressões.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> na água pura depende da pressão e temperatura (Bachu, 2003). A solubilidade máxima do CO<sub>2</sub> na água pura ( $x_{w,S}^{CO_2}$ ) em fração molar pode ser calculada pela equação de Kritchévski-Kasarnovsky:

$$\ln \left( \frac{f_{CO_2}}{x_{w,S}^{CO_2}} \right) = \ln H_{CO_2}^* + \frac{\bar{v}_{CO_2}^\infty}{RT} P_{aq} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde  $f_{CO_2}$  é a fugacidade do CO<sub>2</sub> puro,  $H_{CO_2}^*$  é a constante de Henry,  $\bar{v}_{CO_2}^\infty$  é o volume molar do CO<sub>2</sub> considerando diluição infinita,  $T$  é a temperatura em K,  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e  $P_{aq}$  a pressão da fase rica em água (MPa).

Usando um número muito grande de dados experimentais da literatura, Enick e Klara (1990) desenvolveram as seguintes relações para a constante de Henry ( $H_{CO_2}^*$ ) e para o volume molar do CO<sub>2</sub> ( $\bar{v}_{CO_2}^\infty$ ), considerando diluição infinita com validade na faixa de temperaturas de 25 ° C a 250 ° C e de pressão de 3,4 a 72,4 MPa.

$$H_{CO_2}^* = -5032,99 + 30,74T - 0,05T^2 + 2,63 \times 10^{-5} T^3 \quad \text{Equação (2)}$$

$$\bar{v}_{CO_2}^\infty = 1799,36 - 17,82T + 0,07T^2 - 1,06 \times 10^{-4} T^3 + 6,20 \times 10^{-8} T^4 \quad \text{Equação (3)}$$

A fugacidade,  $f_{CO_2}$ , da fase de CO<sub>2</sub> puro é calculada a partir de equações de estado (Span, 1996).

A Figura 3.14 mostra a dependência da solubilidade do CO<sub>2</sub> na temperatura  $T$  e pressão  $P$  calculada de acordo com as equações acima. É interessante notar que, para uma dada pressão, a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de temperaturas próximas de até 100 a 150°C. Após atingir um mínimo de solubilidade, a situação reverte e a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. Além disso, a taxa de aumento da solubilidade com

a pressão diminui significativamente com o aumento da pressão (Bachu *et. al.*, 2002).

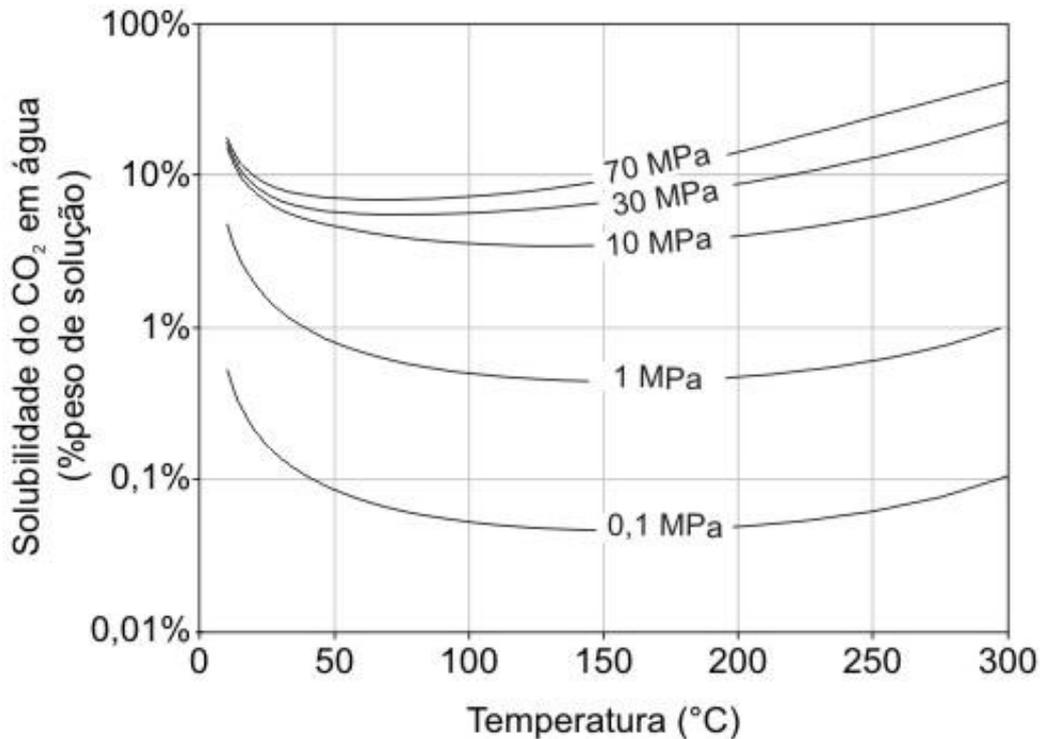


Figura 3.14: Solubilidade do CO<sub>2</sub> em água (Bachu *et. al.*, 2002).

### 3.4.2. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em Função da Salinidade

O NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, entre outros sais estão presentes nos fluidos das formações. Enick e Klara (1990), considerando um conjunto de 167 valores de solubilidade para a faixa de temperatura de 25 a 250°C e pressões de 3 a 85 MPa, obtiveram a seguinte correlação para a solubilidade máxima do CO<sub>2</sub> em solução salina ( $x^{\text{CO}_2}_{\text{B,S}}$ ), onde  $x$  é dado em fração de massa, e a salinidade da água  $S$  em sólidos totais dissolvidos-TDS, em% em peso:

$$x^{\text{CO}_2}_{\text{B,S}} = x^{\text{CO}_2}_{\text{w,S}} (1,0 - 4,89 \times 10^{-2} S + 0,13^{-2} S^2 + 0,19 \times 10^{-4} S^3) \quad \text{Equação (4)}$$

onde ( $x^{\text{CO}_2}_{\text{w,S}}$ ) é a solubilidade máxima do CO<sub>2</sub> na água pura em fração de massa.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento do percentual de salinidade, aumentando com a elevação da temperatura e pressão. O efeito da salinidade na

solubilidade do  $\text{CO}_2$  é ilustrado Figura 3.15. A equação acima indica uma diminuição na solubilidade  $\text{CO}_2$  em salmoura em torno de 5 vezes para um aumento da salinidade entre 0% e 30%.

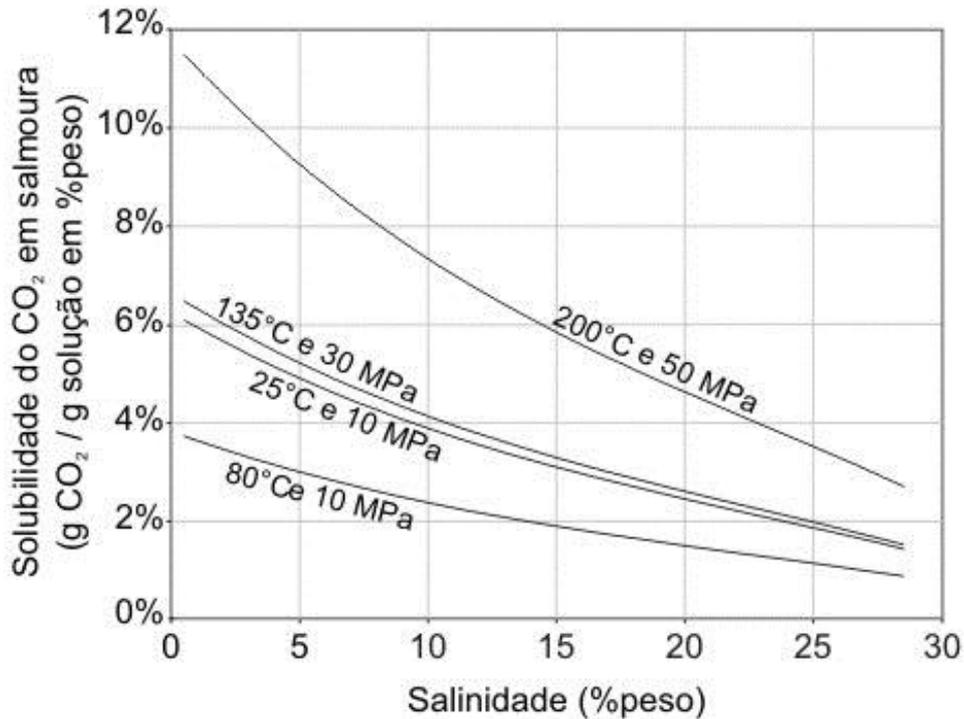


Figura 3.15: Solubilidade do  $\text{CO}_2$  em solução salina (Bachu *et. al.*, 2002).

Duan *et al.* (2008) e Li *et al.* (2007) desenvolveram um modelo termodinâmico para a determinação da solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água pura e em soluções contendo  $\text{NaCl}$  ou  $\text{CaCl}_2$  em temperaturas que variam entre 0 a 260°C, para pressões entre 0 a 20 MPa e concentrações de  $\text{NaCl}$  até 4,3 molar. Tem sido demonstrado que este modelo apresenta uma boa aproximação com dados experimentais relatados na literatura, reproduzindo as solubilidades observadas para o  $\text{CO}_2$  em soluções contendo  $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCl}_2$ , bem como em água do mar. Os seus modelos estão disponíveis para utilização em <http://www.geochem-model.org>, onde se pode escolher como dado de entrada a temperatura, a pressão, a concentração do  $\text{CO}_2$ , a concentração salina ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{CaCl}_2$ ), e o sistema ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$  ou  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-CaCO}_3$ ). Uma desvantagem do modelo de Duan e Sun, no entanto, é que baseia-se numa equação de estado de quinta ordem virial (Duan *et al.*, 1992) que não pode ser eficazmente aplicada em simulações numéricas de fluxo. O modelo de Duan foi utilizado neste trabalho para o cálculo das solubilidades e do coeficiente de atividade  $\text{CO}_2$  em água e em solução salina, bem

como para o cálculo do pH da solução.

Spycher *et al.* (2003) estudaram também a solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções salinas contendo NaCl em concentrações de até 6 M e CaCl<sub>2</sub> em concentrações de até 4 M e observaram comportamento similar ao de Duan *et al.*(2003).

Embora a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminua com o aumento da salinidade, a atividade química do CO<sub>2</sub> aumenta com a salinidade (Duan *et al.*,2003). A atividade (a) em química é uma medida do quanto as interações entre moléculas numa solução desviam da idealidade e é proporcional à concentração, x, por um fator conhecido como coeficiente de atividade,  $\gamma$ , que leva em consideração a presença de outros íons em solução ( $a = \gamma \cdot x$ ). Assim, numa solução ideal o coeficiente de atividade é aproximadamente igual a 1 e a atividade pode ser aproximada como igual à concentração.

A Equação de *DEBYE-HÜCKEL WATEQ* para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies ( $\gamma$ ), para  $m < 1$  mol/kg, é dada por:

$$\log(\gamma) = \frac{-Az_i^2\sqrt{m}}{1 + Ba_i\sqrt{m}} + b_i m \quad \text{Equação (5)}$$

Onde  $z$  é a valência,  $a_i$  e  $b_i$  são parâmetros específicos dos íons (dependentes do raio atômico) e A e B, parâmetros dependentes da temperatura, calculados pelas seguintes equações empíricas (Equações 3.20 e 3.21).

$$A = \frac{1,82483 \times 10^6 \sqrt{d}}{(\epsilon T_k)^{3/2}} \quad \text{Equação (6)}$$

$$B = \frac{5,2916 \sqrt{d}}{(\epsilon T_k)^{1/2}} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde  $d$  é a densidade,  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $T_k$  é igual a temperatura em K.

Porém, o coeficiente de atividade, para a maioria das aplicações práticas necessita ser determinado em função da temperatura, pressão e composição do sistema. Existem vários modelos disponíveis na literatura para determinar o coeficiente de atividade das espécies ( $\gamma$ ), sendo que cada um pode ser aplicado a uma faixa de concentração molar e temperatura (Duan e Sun, 2003, Merkel *et*

al.,2002). Somente o modelo de Duan e Sun (2003), utilizado neste trabalho, mostra a dependência do coeficiente de atividade com a pressão, mas envolve equações bastante complexas.

### 3.5. Degradação Química da Pasta de Cimento na Presença de CO<sub>2</sub>

Dois tipos de degradação do cimento causada pela injeção de CO<sub>2</sub> devem ser considerados:

- Degradação Mecânica: durante a injeção e depois da injeção, por exemplo, os depósitos geoquímicos nos poros do cimento podem gerar tensões, que por sua vez podem induzir fissuras ou rachaduras no cimento (Carey, 2007).

- Degradação química: sabe-se que as pastas de cimento quando estão na presença de meios ácidos podem sofrer degradação sob condições elevadas de temperatura e pressão (Barlet-Gouédard, 2006, 2007; Duguid, 2009; Kutchko, 2007; Lécolier, 2007; Vecchia, 2009).

As reações químicas envolvidas no processo de degradação do cimento em presença de CO<sub>2</sub> são apresentadas no Quadro 3.2. O processo de degradação do cimento envolve basicamente a dissociação do CO<sub>2</sub>, a carbonatação do cimento e a dissolução de carbonatos de cálcio (bicarbonatação), respectivamente.

Quando o CO<sub>2</sub> entra em contato com a água de formação (*brine*) parte deste dissolve-se na fase aquosa formando ácido carbônico, que conduz a uma redução do pH se não houver presente espécies de proteção, conforme reação 1 do Quadro 3.2.

A solução ácida produzida na reação acima mencionada se difunde para o interior da matriz porosa da pasta de cimento, dissolvendo primeiramente o hidróxido de cálcio-(Ca(OH)<sub>2</sub>) (portlandita) e posteriormente o silicato de cálcio hidratado (C<sub>3,4</sub>-S<sub>2</sub>-H<sub>8</sub>) do cimento e formando carbonatos de cálcio (aragonita, vaterita e/ou calcita), sílica gel amorfa- SiO<sub>x</sub>OH<sub>x</sub> e água, conforme as reações 2, 3, 4 e 5 do Quadro 3.2.

O hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e o silicato de cálcio hidratado (C<sub>3,4</sub>-S<sub>2</sub>-H<sub>8</sub>) da pasta de cimento são então progressivamente consumidos por meio da dissolução criando uma zona de elevada porosidade anterior a zona carbonatada, que apresenta elevada densidade porque os poros do cimento são preenchidos com carbonato de cálcio dos componentes lixiviados da região de dissolução (ver zona

carbonatada da Figura 3.16).

Quadro 3.2- Reações químicas envolvidas no processo de degradação do cimento em presença de  $\text{CO}_2$  (Duguid, 2009).

Dissociação do $\text{CO}_2$	
Reação 1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
Carbonatação e Ataque Ácido da Pasta de Cimento	
Reação 2	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$
Reação 3	$\text{C}_{3,4}\text{-S}_2\text{-H}_8(s) + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{SiO}_x\text{OH}_x$
Reação 4	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$
Reação 5	$\text{C}_{3,4}\text{-S}_2\text{-H}_8(s) + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{SiO}_x\text{OH}_x(s)$
Dissolução do Carbonato de Cálcio (Bicarbonatação)	
Reação 6	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
Reação 7	$2\text{H}^+ + \text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

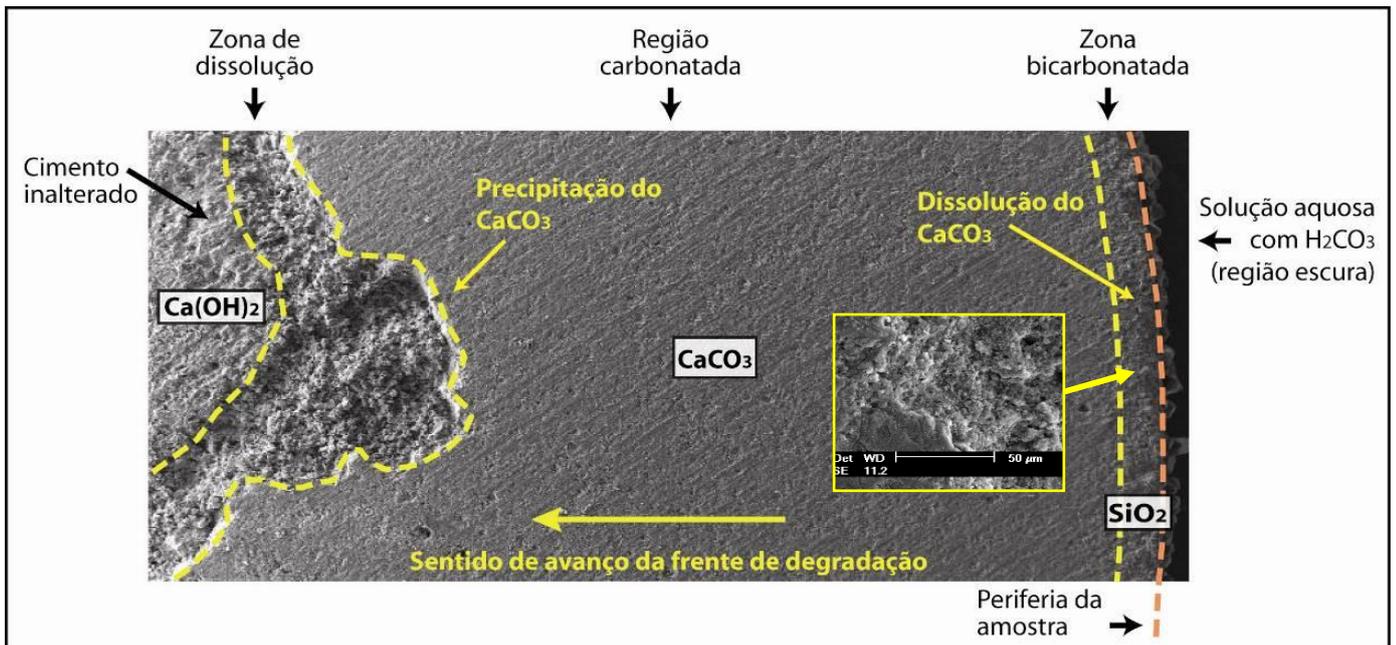


Figura 3.16: Mecanismo de avanço da frente de degradação em pastas de cimento quando expostas a meios ricos  $\text{CO}_2$  em presença de água (Vecchia, 2009).

O pH da solução contida nos poros do cimento é próximo de 13. Sabe-se que acima de pH 10,5 os íons carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) predominam de forma que o carbonato de cálcio é estável. Contudo, à medida que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é consumido o pH da solução decresce fazendo com que os íons bicarbonatos predominem ( $\text{HCO}_3^-$ ), o que leva a dissolução dos carbonatos anteriormente formados, conforme as reações 6 e 7 do

Quadro 3.2. Este processo é chamado de bicarbonatação. Com a dissolução do  $\text{CaCO}_3$ , o pH do cimento varia e a fase composta por silicato de cálcio hidratado ( $\text{C}_{3,4}\text{-S}_2\text{-H}_8$ ) restante é convertida para sílica gel amorfa. Os grãos de cimento anidro são também descalcificados neste estágio e a sílica gel amorfa formada é rica em silício. Como resultado o material restante fica altamente poroso, frágil e de baixa dureza. Dessa forma, uma degradação excessiva pode resultar em perda da integridade estrutural da pasta de cimento (Carey, 2007).

A saturação da solução com  $\text{CaCO}_3$  que ocorre com o tempo de exposição do cimento ao  $\text{CO}_2$  leva a um aumento no pH devido a natureza alcalina desse composto. Jung *et al.* (2000) estudaram a morfologia de cristais de carbonato em função do meio e observaram que a quantidade de íons  $(\text{OH})^-$ , ou seja, a alcalinidade do meio tem influência significativa na morfologia desses cristais, como ilustra a Figura 3.17. Contudo, é importante salientar que a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  aumenta com a salinidade como mostra a Figura 3.18 (Duan *et al.*, 2008).

A Figura 3.19 mostra espectro de DRX (Difração de Raios-X) de amostras de cimento Classe G antes e após exposição ao  $\text{CO}_2$  mostrando o consumo de fases do cimento e a precipitação de carbonatos com o tempo (Rimeelé *et al.*, 2008).

Estudos têm sido realizados sobre materiais como cimento e aço de uma forma isolada. O papel do comportamento e da evolução da degradação dos materiais nas interfaces entre a rocha reservatório e de cimento de um lado, e entre o cimento e revestimento, por outro lado ainda não foi investigado em profundidade. Suspeita-se que a degradação dessas interfaces, devido à alterações químicas e restrições mecânicas durante o ciclo de vida do poço (injeção/compressão do reservatório, abandono, etc) pode levar a caminhos preferenciais de migração de  $\text{CO}_2$ .

Nesse caso, os riscos de fuga através desses mecanismos podem ser muito maiores do que os esperados através da alteração em massa de cimento ou aço (Cailly, 2005).

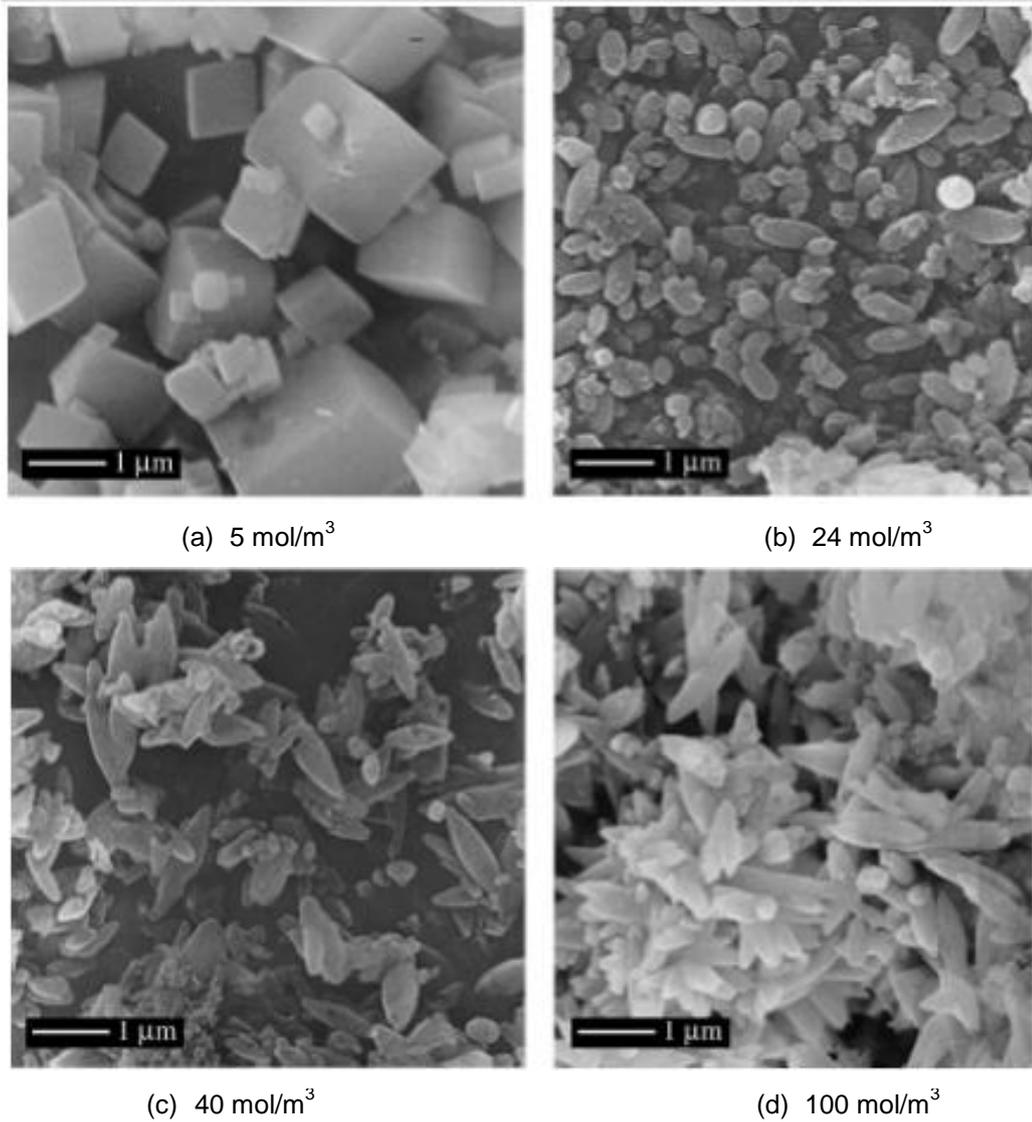


Figura 3.17: Variação da morfologia dos cristais de carbonato em função da concentração de  $(\text{OH}^-)$  (Jung, 2002).

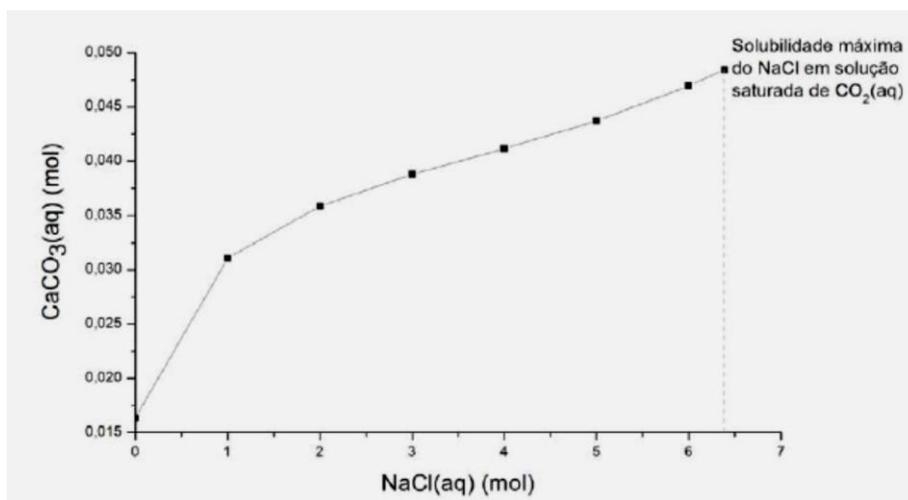


Figura 3.18: Variação da solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  com a salinidade.  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $P=15 \text{ MPa}$  (Tavares, 2010).

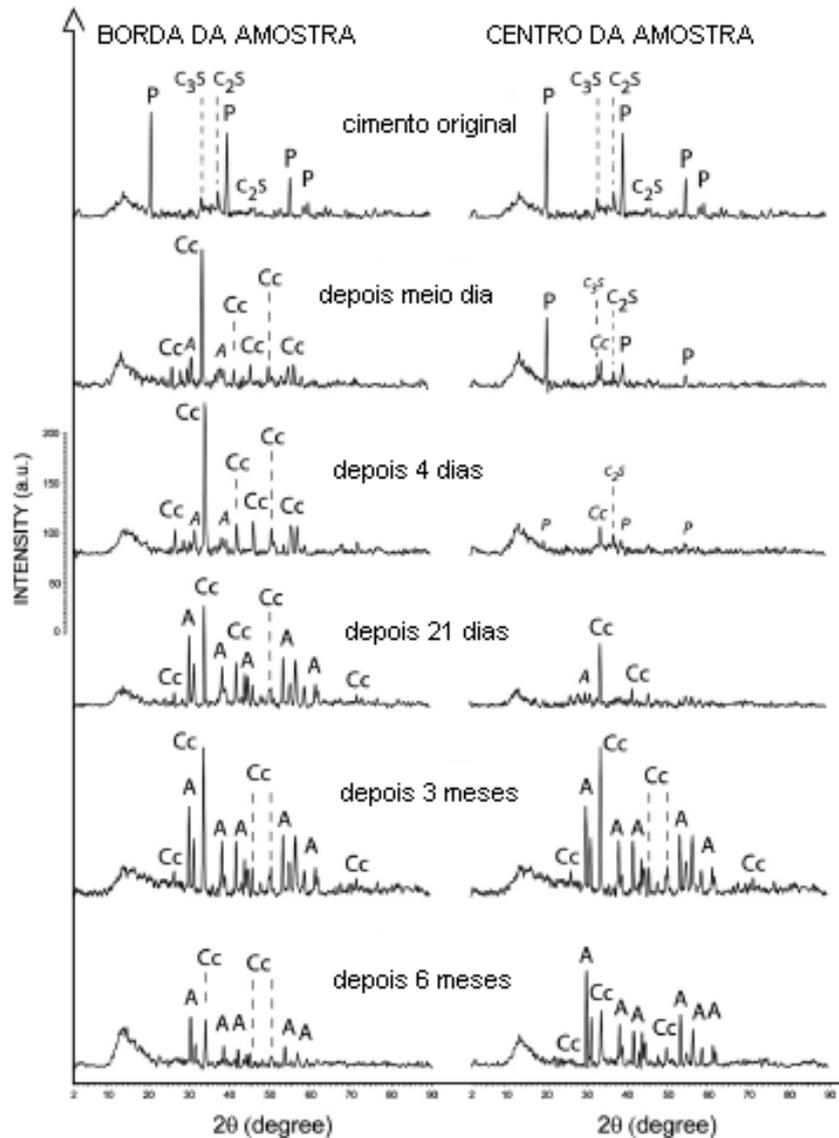


Figura 3.19: Espectro de DRX para a pasta de cimento Classe G antes e após a exposição ao  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$  e pressão de 28 MPa em diferentes tempos (Rimeelé *et. al*, 2008). Abreviações: P para portlandita,  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  para silicato de cálcio, C para calcita, A para aragonita.

### 3.5.1. Evidências de Degradação do Cimento Portland em Laboratório na Presença de $\text{CO}_2$

Os ensaios experimentais em laboratório da degradação do cimento Portland na presença de  $\text{CO}_2$  têm sido realizados em reatores, que simulam temperatura, pressão e meio encontrados em diversos tipos de poços. Os reatores são compostos basicamente por um vaso de pressão (autoclave) e um sistema de aquecimento. Na Figura 3.20 são mostrados reatores com vaso de pressão em aço inoxidável utilizados por Kutchko *et al.*(2007) em suas pesquisas de degradação de cimento

por CO<sub>2</sub>.



(a)



(b)

Figura 3.20: (a) Vasos de alta pressão de 1,3L, em aço inoxidável, fabricados pela Thar Technologies, Inc. especificamente para o Laboratório Geologic Sequestration Core Flow do NETL-EUA. Pressão máxima de trabalho de 41,4 MPa e temperatura máxima de 150°C. (b) Vaso de pressão aberto com amostras de cimento após exposição ao CO<sub>2</sub> (Kutchko, 2007).

Estudos realizados por Barlet-Gouédard *et al.* (2007), Duguid *et al.* (2005, 2009, 2010), Kutchko *et al.* (2007), Laudet *et al.* (2011), Moraes (2012), Vecchia (2009), entre outros, têm demonstrado que a degradação da pasta de cimento Portland promove a alteração das suas propriedades de tal forma que pode ter sua integridade estrutural comprometida. Barlet-Gouédard *et al.* (2006, 2007), Laudet *et al.* (2011), Moraes (2012) e Vecchia (2009) observaram em seus experimentos que o processo de degradação da pasta de cimento ocorre de forma acelerada em presença de CO<sub>2</sub> e água, conforme pode ser observado na Figura 3.21 e Tabela 3.9. Já Kutchko *et al.* (2007, 2008), embora tenham observado um comportamento

semelhante quanto ao mecanismo de degradação (Figura 3.22), a taxa de degradação observada foi bem mais lenta (ver Tabelas 3.8 e 39) para experimentos realizados em presença de solução salina e com cimento Classe H. Os resultados de Kutchko *et al.* (2007, 2009) concordam com os resultados de campo (Carey *et al.*, 2007, Crow *et al.*, 2010).



Figura 3.21: Amostras de pasta de cimento hidratadas degradadas por CO<sub>2</sub>. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006).

Alguns autores (Barlet-Gouédard, 2006; Duguid e Scherer, 2010; Laudet *et al.*, 2011) observaram que avanço da frente de degradação é dominado por difusão, de tal forma que a segunda Lei de Fick pode ser usada para estimar a profundidade de degradação com o tempo. Considerando o processo de avanço da frente de degradação como unidimensional, a solução aproximada da segunda Lei de Fick pode ser dada pela Equação abaixo.

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = cte$$

Equação (8)

Onde  $x$  é a profundidade da camada degradada (m),  $t$  é o tempo de exposição (s) e  $D$  é o coeficiente de difusão ( $m^2/s$ ), o qual depende da permeabilidade, porosidade, composição química do cimento, entre outros fatores.

Na Tabela 3.10 são apresentados os coeficientes de difusão do  $CO_2$ , obtidos por diferentes autores, para diferentes condições experimentais.

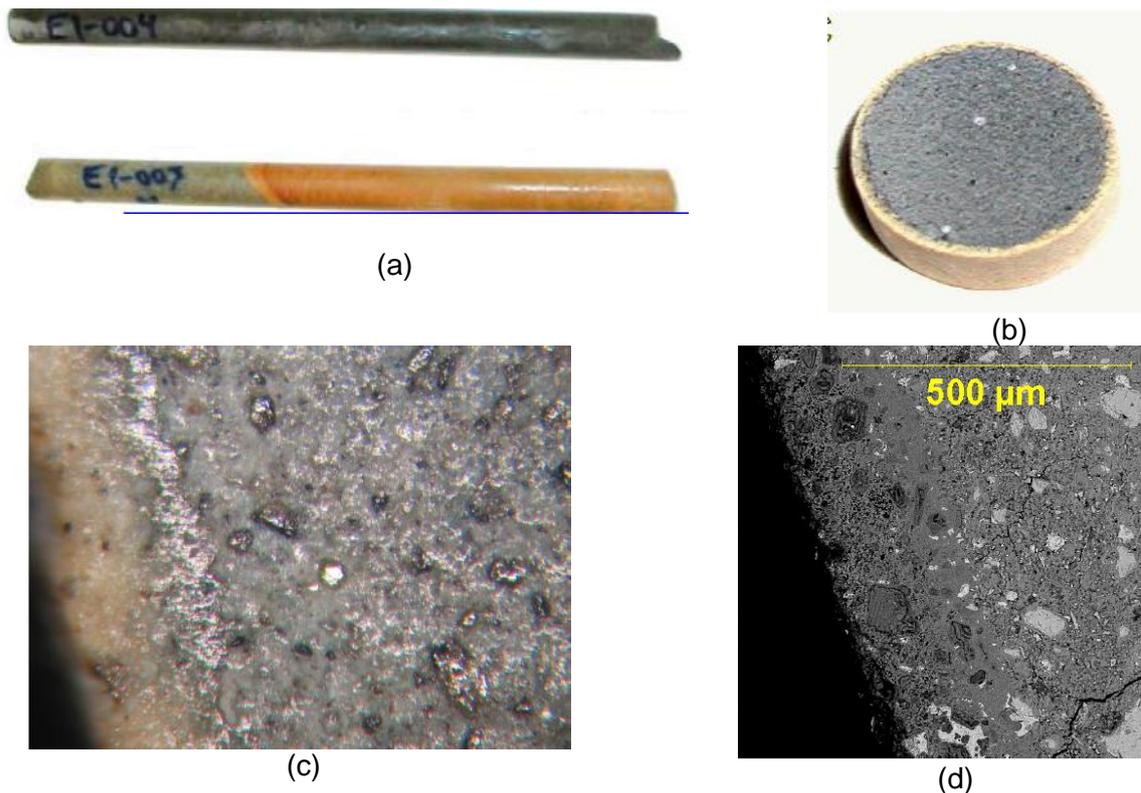


Figura 3.22: (a) e (b): Amostras de pasta de cimento hidratadas degradadas por  $CO_2$  (Kutchko *et al.*, 2007). (c) e (d): Imagens de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura ilustrando as alterações na microestrutura devido ao ataque ácido pela presença do  $CO_2$ .

Todavia, Kutchko *et al.* (2008) não observaram um comportamento linear de  $x$  em função de  $t^{1/2}$  para o caso de exposição do cimento a solução salina saturada com  $CO_2$  (ver Figura 3.23), e concluíram que o processo de degradação do cimento é mais complexo e que  $D$  diminui com o tempo devido a precipitação do  $CaCO_3$  nos poros do cimento ser mais rápida que a dissolução do mesmo. Contudo, um comportamento linear observado para o caso do meio de  $CO_2$  supercrítico úmido, o qual foi atribuído à zona de carbonatação não ser tão densa neste meio quando comparada com a zona carbonatada que se forma em quando o cimento é imerso em solução salina.

Tabela 3.8- Profundidade da região alterada quimicamente, obtida por diferentes autores, referentes aos testes de degradação da pasta cimento na presença de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Duração dos testes de degradação (dias)	Espessura da região alterada (mm)		Condições experimentais
	Água saturada com CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> úmido	
<b>Dalla Vecchia, 2009</b>			
5	2,10	2,83	Cimento Classe G a/c=0,44 sem uso de aditivos <b>Cura:</b> em água por 8 h, a 60°C e pressão atmosférica <b>Condições dos testes de degradação:</b> 150 °C, 15 MPa, Condição de confinamento estática Solubilidade da água no CO <sub>2</sub> supercrítico em fração molar: <b>2,5%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003) Solubilidade do CO <sub>2</sub> na água em fração molar: <b>1,9%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003)
7	2,54	2,00	
14	3,10	1,96	
21	4,31	2,92	
28	2,29	3,74	
56	3,99	4,33	
84	5,74	3,04	
<b>Barlet-Gouédard <i>et al.</i> (2006, 2007)</b>			
1,8	1	2	Cimento Classe G a/c=0,44 Aditivos: agente antiespumante, dispersante e retardador <b>Cura:</b> por 72 h, 90 °C e 20,7 MPa <b>Condições dos testes de degradação:</b> 90 °C e 20.8 MPa, Condição de confinamento estática, mas com correção da pressão Solubilidade da água no CO <sub>2</sub> supercrítico em fração molar: <b>1,80%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003) Solubilidade do CO <sub>2</sub> na água em fração molar: <b>2,25%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003)
21,79	5	6	
41,9	7	7	
<b>Kutchko <i>et al.</i> (2007 e 2008)</b>			
9	0,351	0,067	Cimento Classe H a/c= 0,38 sem uso de aditivos <b>Cura:</b> a 50 °C, pressão de água de 30.3 MPa, desmoldado depois de 3 dias, seguido de hidratação por 28 dias <b>Condições dos testes de degradação:</b> 50 °C e 30,3 MPa, Condição de confinamento estática Uso de solução 1% NaCl ( <i>brine</i> ) Solubilidade da água no CO <sub>2</sub> supercrítico em fração molar: <b>1,80%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003) Solubilidade do CO <sub>2</sub> na água em fração molar: <b>1,15%</b> (Spycher <i>et al.</i> , 2003)
23	0,451	0,115	
61	0,550	0,166	
90	0,603	0,143	
156	0,639	0,168	
365	0,667	0,305	

Kutchko *et al.* (2008) fez uma projeção dos dados experimentais de seus estudos e de Barlet-Gouédard *et al.* (2006, 2007), usando simulação de Monte Carlo, em termos de profundidade da região alterada do cimento devido à exposição ao CO<sub>2</sub> para tempos de 20, 30 e 50 anos, e observou diferenças muito significativas entre os mesmos (da ordem de 100x), como pode ser visto na Tabela 3.10. Obviamente, isto indica que a comparação de dados experimentais publicados é complexa devido a diferenças significativas nas condições experimentais de

laboratório usados até então na avaliação da degradação do cimento. Por outro lado, Barlet-Gouédard *et al.* (2007) observaram que o meio de CO<sub>2</sub> úmido é mais agressivo ao cimento, enquanto Kutchko *et al.* (2007, 2008) e Vecchia (2009) observaram que a solução é mais agressiva ao cimento. Salienta-se, contudo que esses autores utilizaram condições de cura diferentes da pasta de cimento, bem como desiguais parâmetros de degradação, o que torna a comparação e interpretação de resultados mais complexa no que diz respeito aos mecanismos de degradação e da profundidade da camada alterada quimicamente.

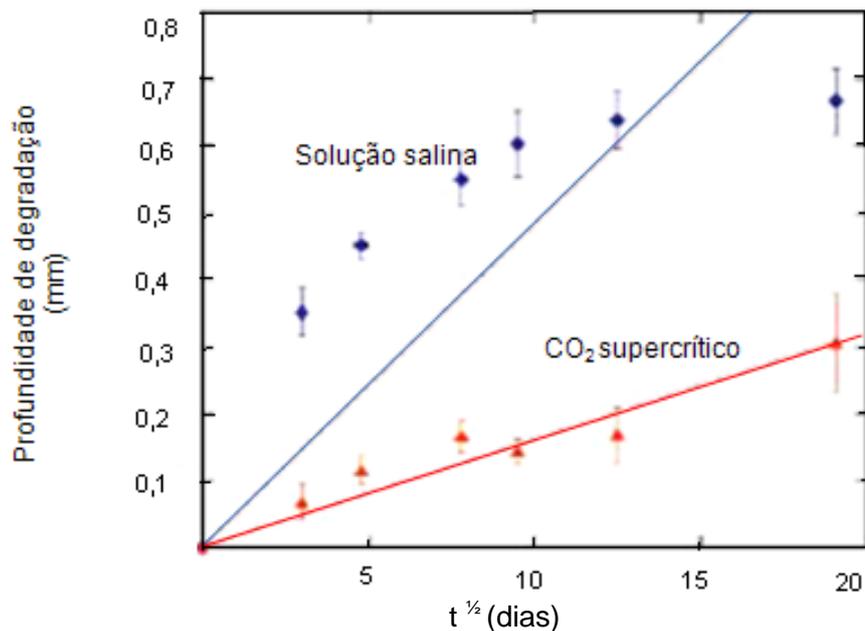


Figura 3.23: Profundidade de degradação em função da raiz quadrada do tempo (Kutchko *et. al.*, 2008).

Tabela 3.9- Coeficientes de difusão do CO<sub>2</sub> obtidos por diferentes autores e para diferentes condições experimentais.

Autor/Condição Experimental	Coeficiente de difusão (D) do CO <sub>2</sub> na pasta de cimento (m <sup>2</sup> /s)
Barlet-Goudart <i>et. al.</i> (2006) Água- 90°C-28 MPa	1,34x10 <sup>-11</sup>
Duguid e Scherer (2010) Solução salina 0,5M- 25°C- Patm	1,01x10 <sup>-12</sup>
Kutchuko <i>et. al.</i> (2007,2008) CO <sub>2</sub> supercrítico úmido- 50°C-30 MPa	1,90x10 <sup>-14</sup>
Laudet <i>et al.</i> (2011) Água- 90°C-8 MPa	~3,00x10 <sup>-12</sup>
Moraes (2012) Água- 50°C-15 MPa	7,3x10 <sup>-12</sup>
Moraes (2012) Água- 90°C-15 MPa	8,6x10 <sup>-12</sup>

Tabela 3.10: Projeção dos dados experimentais de Kutchko et al. (2008) e Barlet-Gouédard et al. (2007) para tempos longos de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Exposição ao CO <sub>2</sub> (em anos)	Profundidade de penetração (mm)			
	Barlet-Gouédard et al. (2007)		Kutchko et al. (2008)	
	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	Água saturada com CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Supercrítico úmido	Solução salina saturada com CO <sub>2</sub>
20	110	90	1,37	0,96
30	134	112	1,68	1,00
50	174	144	2,17	1,04

Em publicação posterior, Barlet-Gouédard *et al.* (2009), com o objetivo de elucidar as diferenças encontradas nas projeções de durabilidade da pasta de cimento feitas por Kutchko *et al.* (2008), realizaram estudos comparativos com exposição do cimento Classe G a 90°C e 28 MPa em água saturada com CO<sub>2</sub> e em solução salina (NaCl 4M) saturada com CO<sub>2</sub> durante dois dias e observaram uma diferença de 10 vezes na profundidade da camada alterada quimicamente em função da presença ou não de NaCl (Ver Figura 3.24).

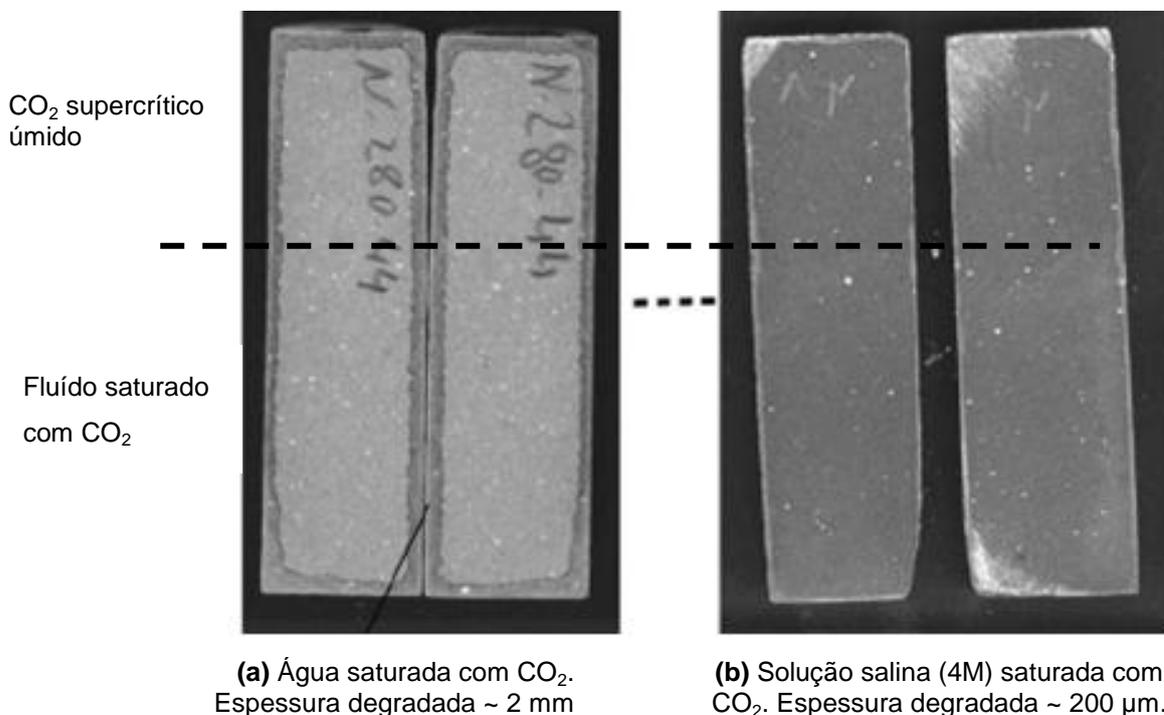


Figura 3.24: Cimento Classe G exposto em água saturada com CO<sub>2</sub> e solução salina (4M) saturada com CO<sub>2</sub> a 90°C e 28MPa durante dois dias. (Barlet-Gouédard *et al.* 2009).

Duguid e Scherer (2010) realizaram experimentos de degradação do cimento

e do cimento com 6% de bentonita, ambos Classe H, em presença de  $\text{CO}_2$ , a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  e  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , em fluxo de *brine* (salmoura) constituído de  $\text{NaCl}$   $0,5\text{ M}$  e *brine* carbonatada. Para simular condições de formação de reservatório, o pH foi variado de 2,4 a 5,0. Embora os experimentos tenham sido realizados a pressão atmosférica, esses autores se basearam em cálculos para que essas condições experimentais representassem um poço de aproximadamente 1 Km de profundidade ( $P \sim 10\text{ MPa}$ ). A Figura 3.25 mostra a evolução da degradação da pasta do cimento com o tempo quando submetida à solução de  $\text{NaCl}$   $0,5\text{ M}$  saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pH} = 3,7$ ). Estes autores observaram que o cimento com adição de bentonita degrada mais rápido que o cimento puro, provavelmente devido a maior porosidade presente no primeiro. A degradação observada foi menor quando usada foi *brine* carbonatada.

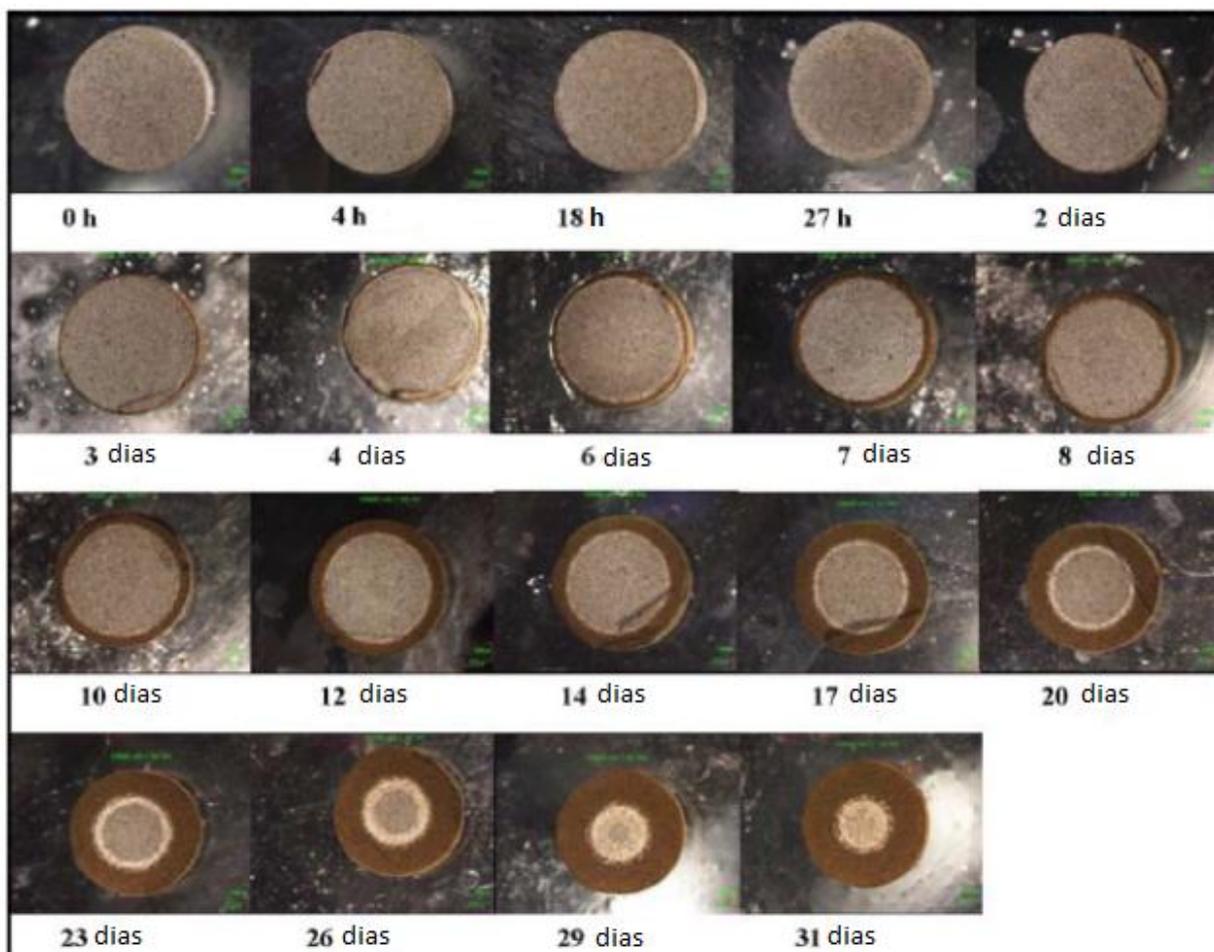


Figura 3.25: Evolução da degradação da pasta do cimento Classe H com o tempo, quando submetida a solução de  $\text{NaCl}$   $0,5\text{M}$  saturada com  $\text{CO}_2$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}=3,7$ ). Diâmetro do corpo de prova:  $7,5\text{mm}$  (Duguid e Scherer, 2010).

A Tabela 3.11 reúne as principais condições experimentais e resultados de degradação dos principais autores que avaliaram a degradação da pasta de cimento em solução salina.

Tabela 3.11- Principais condições experimentais e resultados de degradação dos principais autores que avaliaram a degradação da pasta de cimento em solução salina.

<b>Condições do Ensaio</b>	<b>Kutchko <i>et al.</i> (2007)</b>	<b>Barlet-Gouédard <i>et al.</i> (2009)</b>	<b>Duguid e Scherer (2010)</b>
<b>Temperatura</b>	50 °C	90 °C	25 °C
<b>Cimento</b>	Cimento classe H relação a/c: 0,38 <b>Cura:</b> 50 °C e 30,3 MPa por 28 dias em solução salina	Cimento classe G relação a/c: 0,44 <b>Cura:</b> 90 °C e 20,7 MPa por 72 h	Cimento classe H relação a/c: 0,38 <b>Cura:</b> 50 °C e P atm por 3 dias
<b>Salinidade</b>	0,17 M de NaCl	4 M de NaCl	0,5 M de NaCl
<b>Volume de solução para volume das amostras</b>	~1,5	~7	inferior
<b>Condições de contorno de fluido</b>	Estático	Estático	Fluxo
<b>Tempo do ensaio</b>	9 dias	2 dias	10 dias 31 dias
<b>Profundidade de Camada</b>	0,35 mm em solução 0,07 mm em CO <sub>2</sub> supercrítico úmido	~ 0,2 mm em solução	~1,0 mm - 3,3 mm

A cura da pasta de cimento influi também no processo de degradação do mesmo. Segundo Kutchko *et al.* (2007) e Lécolier *et al.* (2006), as características físicas e químicas do cimento mudam consideravelmente quando o mesmo é curado a elevadas temperaturas e pressões quando comparadas com a cura a condições ambientes. A temperatura de cura influencia na dinâmica do cimento, pois ela altera o tamanho e a distribuição do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), o qual é um dos componentes mais importantes em pastas de cimentos endurecidas pela sua influência na manutenção do pH. Grandes regiões que contêm hidróxido de cálcio são observadas em cimentos curados a mais baixa temperatura (22°C), ao contrário dos que são curados com temperaturas mais altas (50°C), o que sugere que estas amostras tenham uma menor quantidade deste componente. A hidratação do cimento afeta a morfologia dos cristais de hidróxido de cálcio e quanto maior a temperatura de cura, menor é a forma desses cristais, porém melhor distribuídos eles se encontram na matriz. As amostras curadas por 28 dias a mais baixa temperatura e pressão apresentaram uma maior profundidade de penetração da carbonatação. Tal fato é atribuído ao menor grau de hidratação que aumenta a

permeabilidade, diminuindo a resistência do cimento ao ataque ácido (Kutchko, 2007).

Sob o ponto de vista da aplicação, levando-se em consideração o isolamento zonal efetivo que o cimento deve produzir nas propriedades mecânicas e propriedades de transporte (porosidade, por exemplo) são as mais importantes propriedades que devem ser investigadas quando o cimento estará exposto às condições de degradação (Lécolier, 2007). Dois parâmetros importantes para avaliar a resistência do cimento à degradação são a resistência à compressão e dureza (microdureza Vickers).

Lécolier *et. al.*, 2007 estudaram a durabilidade da pasta de cimento Classe G em presença de água em meio estático, solução salina com renovação de fluido e óleo em meio estático, mas sem a injeção de CO<sub>2</sub>, a temperatura de 80°C e pressão de 7 MPa. Para o caso de imersão em água por um ano, sem renovação, observou-se uma queda de 20% na resistência à compressão enquanto que para o caso de imersão do cimento em solução salina com renovação de fluido a queda na resistência à compressão após um ano foi de 50%. A queda na resistência foi atribuída à lixiviação da portlandita. Porém os autores ressaltaram que a despressurização e nova pressurização do vaso de pressão necessários para efetuar a renovação do fluido pode gerar microtrincas que podem também comprometer a resistência. Já em óleo não observaram variação significativa na resistência à compressão.

A Figura 3.26 ilustra a variação da resistência à compressão com o tempo para os casos de imersão do cimento em solução salina com renovação da solução mensalmente e em óleo sem renovação do fluido.

Barlet-Gouédard *et. al.* (2007) estudaram alterações na resistência à compressão como resultado da exposição do cimento em dois meios de degradação com presença de CO<sub>2</sub>, água saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (Figura 3.27). Depois de seis semanas (~42 dias) de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido já foi possível observar perda na resistência observada de cerca de 30%, enquanto que em solução saturada com CO<sub>2</sub> de 65%.

Quanto aos ensaios de microdureza Vickers, Kutchko *et al.* (2007) observaram que ocorre um incremento na dureza de 64 HV para 127,5 HV da pasta de cimento não alterada para a região de precipitação de carbonato de cálcio e uma diminuição de dureza para 25 HV na região de bicarbonatação. Vecchia (2009)

obteve resultados similares.

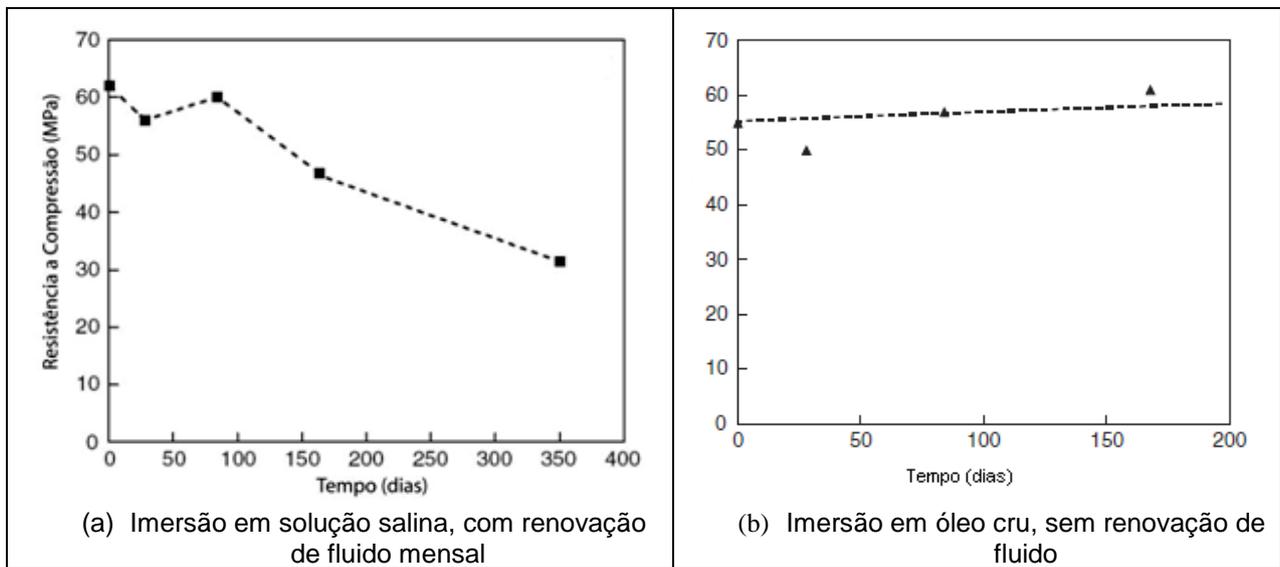


Figura 3.26: Resistência à compressão da pasta de cimento tipo G ao longo do tempo. (Lécolier *et al.* 2007).

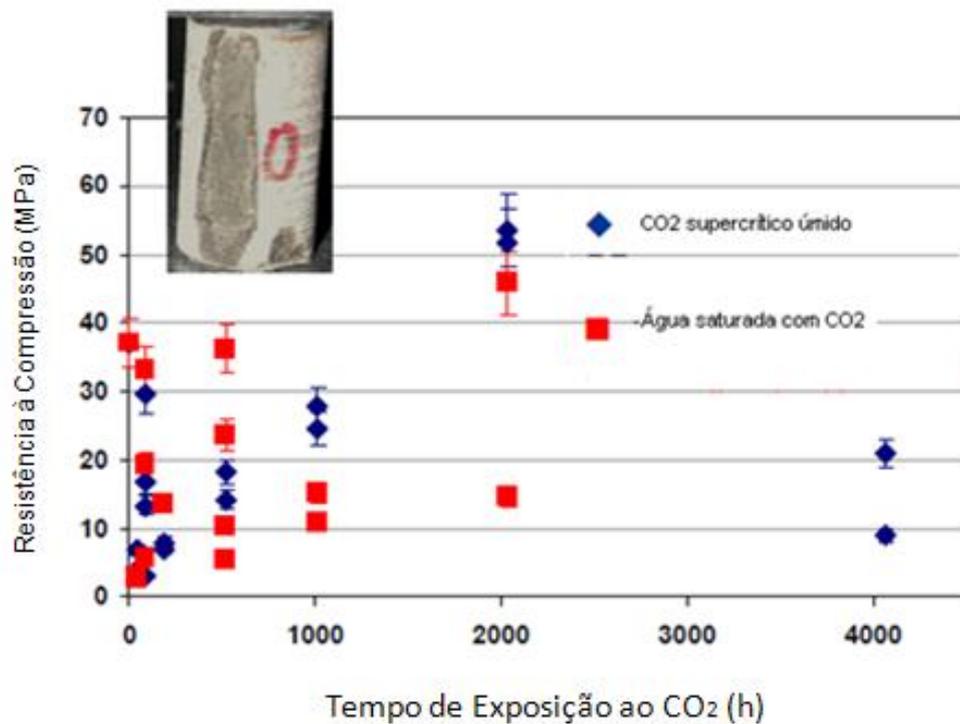


Figura 3.27: Resistência à compressão da pasta de cimento tipo G ao longo do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> supercrítico. (Barlet-Gouédard *et al.* 2007).

### 3.5.2. Evidências de Degradação do Cimento Portland em Campo na Presença de CO<sub>2</sub>

Carey *et al.* (2007) realizaram um estudo em testemunhos retirados de um poço de 2.131 m de profundidade na Unidade de Sacroc no Texas – EUA, o qual foi perfurado em 1950 para a exploração de petróleo e desde 1972 está sendo exposto ao CO<sub>2</sub> para a realização de recuperação avançada de óleo. O cimento utilizado para cimentação deste poço foi um cimento equivalente ao *API* Classe G. Os testemunhos foram retirados a uma profundidade de aproximadamente 2.000 metros, na região da rocha selo e mostraram que a pasta de cimento após 30 anos sofreu degradação nas regiões que são consideradas críticas, interface pasta de cimento/tubo de revestimento e pasta de cimento/rocha. Na interface pasta de cimento/tubo de revestimento a degradação na pasta de cimento foi menos acentuada que na interface cimento/rocha, ocorrendo a carbonatação de uma camada de 1 a 3 mm. Porém, na interface cimento/rocha, a grande quantidade de material amorfo observado nas análises indicou que o processo de degradação ocorreu de forma significativa, com a formação de uma camada de cor alaranjada de espessura variando entre 1 e 10 mm.

A Figura 3.28 mostra um dos testemunhos extraídos do poço, na qual podem ser observados o tubo de revestimento, o cimento e a rocha selo, bem como as camadas degradadas adjacentes ao tubo de revestimento e à rocha selo. A espessura total da camada cimentada (espaço anular) é de aproximadamente 50 mm e dessa forma observa-se que na interface cimento/rocha o nível de degradação pode chegar a 20%, segundo os valores da espessura de degradação apresentados pelos autores. Pode-se destacar também que estes valores são referentes a um testemunho que se encontra a uma profundidade de cerca de 100 metros acima do ponto de injeção, o que indica que o CO<sub>2</sub> migrou através das interfaces uma distância considerável durante estes 30 anos. Pela falta de dados referentes a outras regiões do poço, não se pode ter conhecimento se a degradação da pasta de cimento avançou de forma uniforme.

Crow *et al.* (2010) estudaram também a integridade de um poço de exploração de CO<sub>2</sub> natural de 30 anos de idade na formação de Dakota-EUA. Este poço foi exposto a um fluido contendo 96% de CO<sub>2</sub> a partir do momento da cimentação. Este campo é exclusivo por dois motivos: ele representa uma maior

concentração de  $\text{CO}_2$  em comparação com os campos de petróleo de recuperação avançada (*EOR*) e tanto o reservatório como a rocha capeadora são rochas clásticas que podem ter menos capacidade de tamponamento que reservatórios de carbonáticos. A avaliação prévia da cimentação indicou uma boa cimentação em termos de cobertura e ligação, consistente com as observações das amostras de cimento retiradas do poço que tem interfaces de boa ligação com o tubo de revestimento e formação rochosa. Embora a alteração das amostras de cimento (carbonatação) tenha sido observada em diferentes graus (ver Figura 3.29), o isolamento hidráulico impediu a fuga de  $\text{CO}_2$ . A carbonatação do cimento aumentou a porosidade e a permeabilidade e diminuiu a resistência à compressão, mas o cimento ainda fornece uma barreira eficaz contra o vazamento do  $\text{CO}_2$ . Simulações de um teste de isolamento hidráulico sugeriram que as interfaces com o cimento são um caminho de migração potencial significativo de  $\text{CO}_2$  em comparação com a matriz de cimento. O tubo de revestimento estava em muito bom estado.



Figura 3.28: Testemunhos de aço, cimento e rocha do campo de SACROC no Texas - EUA. (Adaptado de Carey *et al.* 2007).

O processo de degradação observado nos cimentos dos poços de Sacroc e de Dakota é semelhante ao que ocorre em ensaios realizados em laboratório, mas a cinética se mostrou menor que alguns dados obtidos em ensaios de degradação em laboratório.



Figura 3.29: Testemunhos de aço e de cimento de um poço de 30 anos do campo produtor de CO<sub>2</sub> natural na formação de Dakota- EUA (Crow *et al.*, 2009). A região do cimento em contato com a formação/CO<sub>2</sub> apresentou uma camada de aproximadamente 4 mm de cristais de carbonato de cálcio precipitados.

### 3.5.3. Integridade Mecânica de Poços

A integridade mecânica das estruturas dos poços de petróleo é de suma importância para garantir o fluxo de extração do óleo, como também, o sequestro geológico de CO<sub>2</sub> (via *EOR*), o que implica em consequências econômicas e de segurança estrutural-ambiental, no que tange o isolamento dos poços. Assim, os materiais envolvidos (tubulações metálicas e cimentos) necessitam dispor de qualidades excepcionais para assegurar a integridade dos poços, e dispor de propriedades mecânicas adequadas quando expostos a condições de degradação (Fabbri, 2009).

Um exemplo de comprometimento da integridade mecânica é a perda de aderência associada à ciclagem térmica.

### 3.5.4. Perspectivas de Novos Materiais Resistentes ao Ataque por CO<sub>2</sub>

Os trabalhos científicos sobre sequestro geológico de carbono em formações subterrâneas estimularam o interesse em investigar os efeitos em longo prazo dos efeitos de CO<sub>2</sub> em contato com os cimentos Portland, notadamente nos selos dos poços de injeção de CO<sub>2</sub>. Os desafios associados à construção de um poço de injeção de sequestro de carbono são transdisciplinares.

Novos materiais, equipamentos e metodologias têm sido testados na busca

de melhores soluções técnicas e ambientais, visando eficácia e eficiência do confinamento do CO<sub>2</sub> sequestrado e a integridade do poço em longo prazo. Alternativas de materiais cimentantes que aumentem a aderência entre a bainha de cimento e o revestimento metálico e que suportem ciclagens térmicas são estudados no nordeste brasileiro, visando à recuperação por injeção a vapor (Thomas, 2004).

Os maiores esforços se concentram em melhorar as propriedades do cimento Portland, reduzindo a permeabilidade do conjunto e a concentração de materiais no sistema, que reagem com o CO<sub>2</sub>, ou substituindo o cimento Portland convencional por materiais especiais.

Nos estudos e pesquisas de novas tecnologias e materiais para garantir a integridade do selo de longa duração e resistência, pode-se incluir a o cimento autoreparável, cimentos *in situ* e tecnologia de inchaço ou expansão, resultando em um selo anular mais apertado (Benge, 2009).

Recentemente, a empresa Schlumberger Ltda patenteou um tipo de cimento Portland que apresenta uma resistência melhor à degradação pelo CO<sub>2</sub> do que os cimentos comumente utilizados para cimentação de poços de petróleo. Este produto é a primeira geração de cimentos resistentes ao CO<sub>2</sub> que apresenta uma menor quantidade de hidróxido de cálcio e, conseqüentemente melhores propriedades mecânicas em termos de resistência à compressão (Barlet-Gouédard, 2007; 2008). A Figura 3.30 ilustra o comportamento do cimento resistente ao CO<sub>2</sub> após 6 semanas de reação com CO<sub>2</sub> enquanto a Figura 3.31 apresenta a resistência à compressão dos mesmos em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Os cimentos não-Portland são mais resistentes ao CO<sub>2</sub>, dentre os quais destacam-se (Benge, 2009):

- Cimentos a base de sulfoaluminato de cálcio;
- Geopolímeros;
- Cimento a base de óxido de magnésio;
- Cimento a base de hidrocarbonetos;
- Cimento de base cerâmica desenvolvido para aplicações nucleares.

Contudo, devido ao estágio atual de pesquisa e desenvolvimento destes novos materiais, ainda bastante recente, há atualmente algumas dificuldades a serem vencidas no uso dos cimentos não-Portland, tais como:

- Os aditivos não atuam da mesma forma que nos Portland e, portanto novos

aditivos devem ser desenvolvidos;

- As faixas de densidades das pastas são mais estreitas, o que pode ser limitante para uso para alguns campos;

- A disponibilidade comercial desses cimentos é ainda limitada;

- Não são compatíveis com cimento Portland, o que pode causar problema de contaminação dos equipamentos de cimentação.

Entretanto, cabe ressaltar o potencial futuro de uso destes novos materiais, e a necessidade de continuação e aprofundamento dos estudos na área.

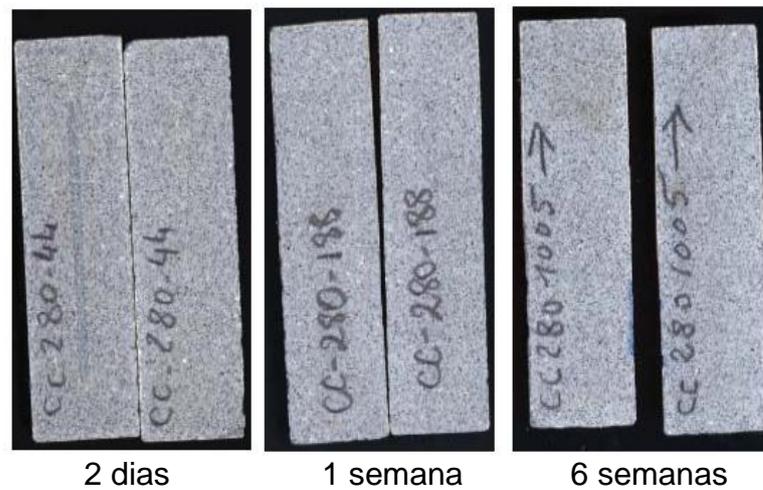


Figura 3.30: Cimento resistente ao CO<sub>2</sub> produzido pela empresa Schlumberger após 2 dias, 1 semana e 6 semanas de reação com CO<sub>2</sub>, respectivamente. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006).

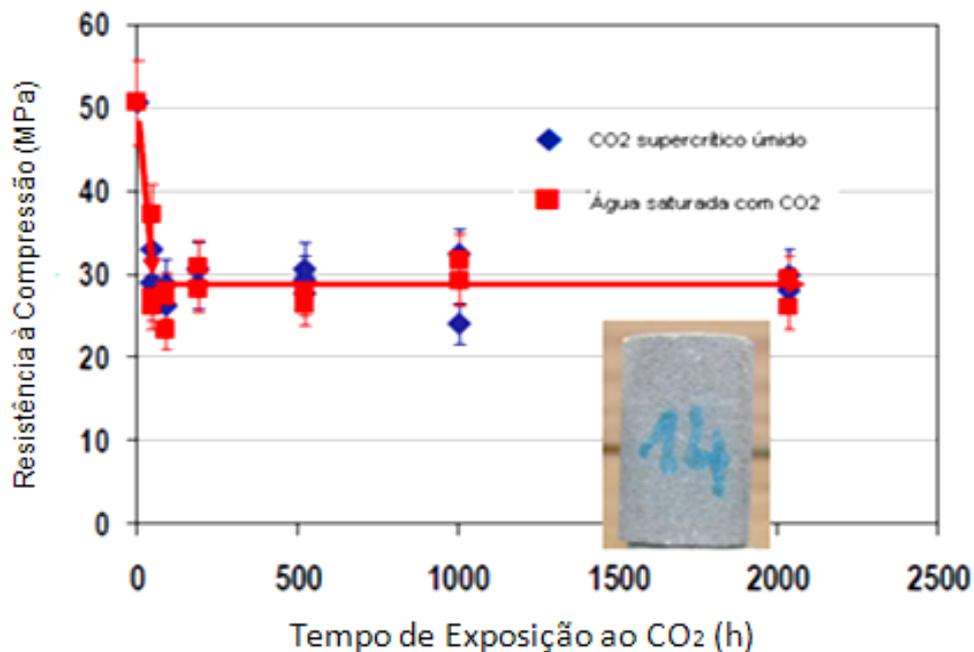


Figura 3.31: Resistência à compressão da pasta de cimento resistente ao CO<sub>2</sub> produzido pela empresa Schlumberger após reação com CO<sub>2</sub>. (Adaptado de Barlet-Gouédard *et al.* 2006).

## 4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Pesquisa em Integridade de Poços - PROINPO do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - CEPAC da PUCRS.

### 4.1. Preparação da Pasta de Cimento e das Amostras para os Testes de Degradação

A pasta de cimento foi preparada usando cimento Portland Classe G (Holcim S.A., Brasil) de alta resistência a sulfatos, usando uma relação de água cimento (a/c) de 0,44 conforme recomenda a norma *API* especificação 10A. Este cimento é especial para cimentação de poços petrolíferos e a composição química é representada na Tabela 4.1 e segue os padrões das normas NBR 9831:2006 e a API 10A: 2002.

O cimento e água foram misturados também de acordo com a norma *API* especificação 10A. Foi utilizada água deionizada e não foram adicionados aditivos para modificar as propriedades da pasta de cimento.

As amostras de pasta de cimento foram moldadas, na forma de cilindros de 25 mm de diâmetro x 50 mm altura, por vazamento da pasta em um molde de polímero (ver Figura 4.1). As dimensões das amostras foram estabelecidas em função das dimensões do reator (volume interno de 1 litro) e para atender a NBR 5739 para fins da realização de ensaios de compressão em corpos de prova cilíndricos.

No primeiro conjunto de experimentos, de um total de 02 conjuntos, envolvendo tempos longos de exposição ao CO<sub>2</sub>, a cura da pasta de cimento foi realizada a pressão atmosférica, a uma temperatura de 60 °C por 8 h em “banho maria” com circulação de água como recomenda a norma API.

Tabela 4.1 - Composição química do cimento Classe-G ARS fornecida pela Holcim do Brasil. SA.

Análise Química		
Composto	%	NBR 9831
Perda ao Fogo	0,72	≤3,00
SiO <sub>2</sub>	21,25	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,57	
CaO	64,14	
MgO	2,31	≤ 6,00
SO <sub>3</sub>	2,27	≤ 3,00
Na <sub>2</sub> O	0,25	
K <sub>2</sub> O	0,33	
Eq. Na <sub>2</sub> O	0,47	≤0,75
CaO livre	1,01	≤2,00
Resíduo Insolúvel	0,24	≤0,75
Módulo de Sílica	2,49	
Módulo de Alumina-Ferro	0,86	
Fator de Saturação em cal	95,54	
C <sub>3</sub> S	60,00	48-65
C <sub>2</sub> S	15,66	
C <sub>3</sub> A	2,75	≤ 3,00
C <sub>4</sub> AF	13,90	
2C <sub>3</sub> A+C <sub>4</sub> AF	19,39	≤ 24,00

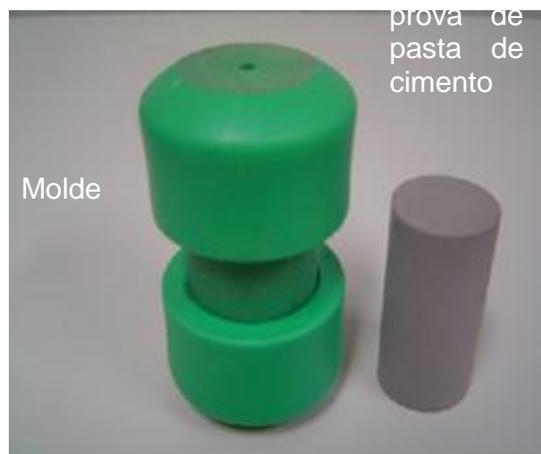


Figura 4.1: Molde utilizado para preparar os corpos de prova de pasta de cimento para a realização dos testes de degradação.

Posteriormente, para um segundo conjunto de experimentos utilizando tempos curtos de exposição ao CO<sub>2</sub>, realizou-se a cura do cimento em água sob pressão de nitrogênio (6 MPa) a 60 °C por 8 h com a finalidade de produzir amostras com distribuição mais homogênea de poros. A pressão de 6 MPa utilizada para a cura foi limitada pela infraestrutura disponível em laboratório para pressurizar o gás nitrogênio.

Para todos os casos, após a cura as amostras foram desmoldadas e submetidas aos testes de degradação.

Para cada ensaio de degradação foi feita uma nova moldagem produzindo em cada moldagem no mínimo 18 corpos de prova, sendo que 10 corpos de prova foram submetidos aos ensaios de degradação e 03 corpos de prova utilizados para determinar a resistência à compressão inicial, ou seja, imediatamente após decorrido o período de cura térmica. Para fins comparativos, os 05 corpos de prova restantes foram adequadamente armazenados em água para os ensaios de compressão que foram realizados posteriormente com os demais corpos de prova ao final dos ensaios de degradação. No total foram moldados 234 corpos de prova.

#### **4.2. Testes de Degradação da Pasta de Cimento Endurecida na Presença de CO<sub>2</sub> Supercrítico**

Os testes de degradação química das pastas de cimento endurecidas frente ao CO<sub>2</sub> foram realizados usando o reator de liga de Titânio, disponível no CEPAC/PUCRS (Figura 4.2), sob condições estáticas a 15 MPa e 70 °C. Condições estáticas são consideradas condições de simulação mais próximas das condições de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> na interface cimento/formação rochosa considerando longos períodos de armazenamento geológico de carbono. Considerando um gradiente geotérmico de 10 MPa/km e 30°C/km (Van der Meer *et al.*, 2005), a pressão e a temperatura utilizadas nos testes de degradação (15 MPa e 70°C) correspondem a um poço de aproximadamente 1.500 m de profundidade. Estas condições são apropriadas para o armazenamento geológico de carbono, uma vez que o mesmo encontra-se no estado supercrítico, o que viabiliza armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub>.

Para a realização dos testes de degradação foi utilizado um sistema difásico (ver Figura 4.3) constituído de solução salina de NaCl saturada com CO<sub>2</sub> (BSC- *Brine* Saturada com CO<sub>2</sub>) de diferentes concentrações e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (CSC- CO<sub>2</sub> Supercrítico Úmido). O vaso de pressão foi preenchido com solução salina até a sua metade e depois foi pressurizado com CO<sub>2</sub> de 99,9% de pureza (*Air Products* S.A.). Para fins de comparação de resultados de profundidade de camada degradada e da resistência à compressão, foram também compartilhados dados de testes de degradação realizados somente na presença de água a 70 °C e 15 MPa obtidos por Moraes (2011, 2012), que utilizou a mesma metodologia deste trabalho.

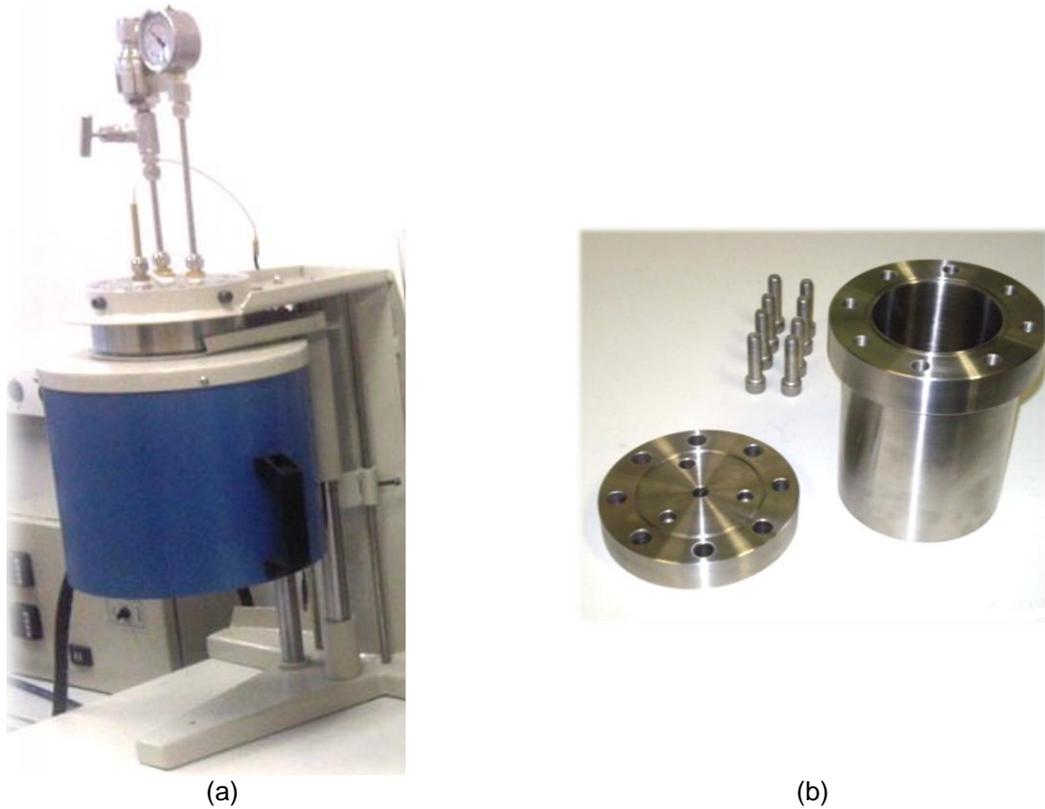


Figura 4.2: a: Reator de liga de Titânio com sistema de aquecimento e controle de pressão utilizado para avaliação da integridade do cimento. b: Detalhe do vaso de pressão de capacidade de 1L.

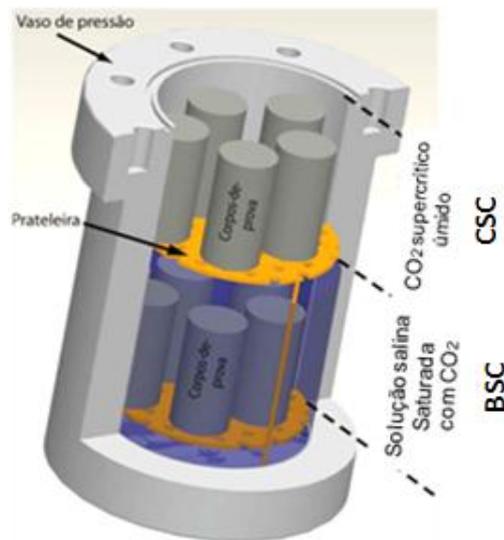


Figura 4.3: Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova nos dois diferentes meios, solução salina saturada com  $\text{CO}_2$  (BSC) e  $\text{CO}_2$  úmido (CSC) (Adaptado de Vecchia, 2009).

A Figura 4.4 apresenta um fluxograma dos testes de degradação realizados com o cimento em presença de  $\text{CO}_2$ .

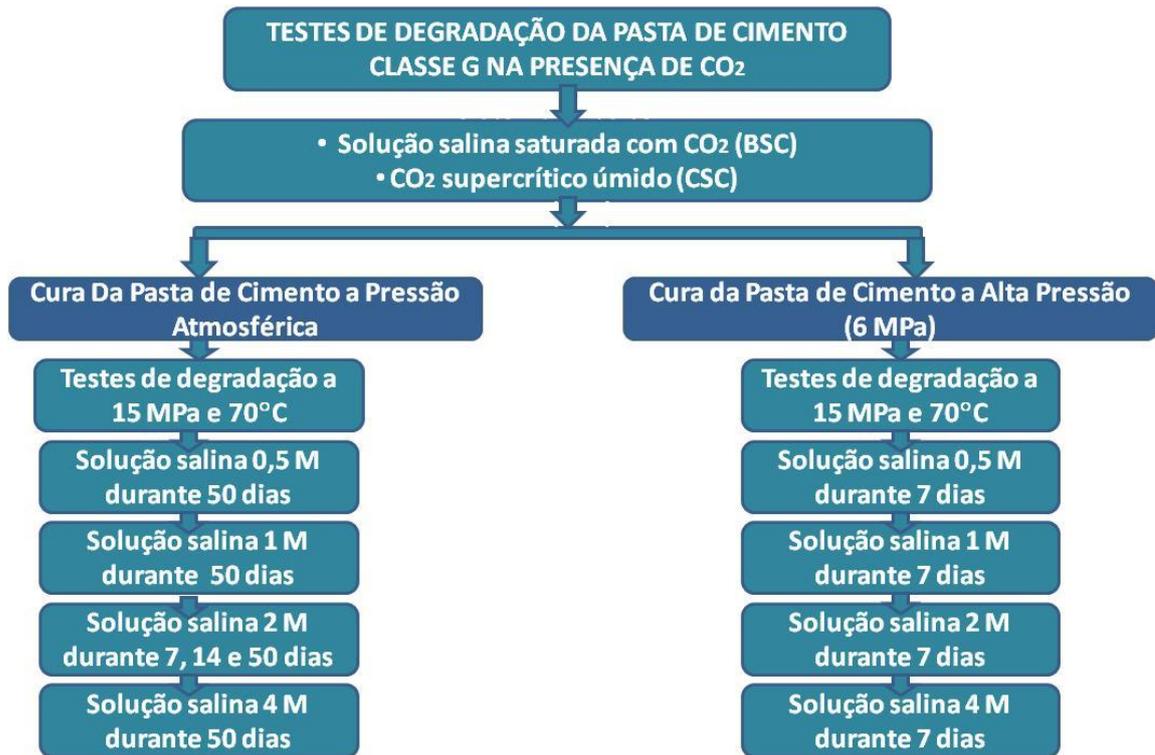


Figura 4.4: Fluxograma dos testes de degradação realizados com a pasta de cimento em presença de  $\text{CO}_2$ .

Foram realizados testes de degradação usando diferentes concentrações de solução salina, NaCl 0,5; 1; 2 e 4 M, que simulam desde concentrações de aquíferos salinos até condições próximas de Pré-Sal.

No primeiro conjunto de testes de degradação utilizou-se um tempo 50 dias de exposição ao  $\text{CO}_2$  para as amostras curadas a pressão atmosférica. Inicialmente, o tempo de exposição do cimento ao  $\text{CO}_2$  escolhido foi relativamente longo visando obter uma camada alterada quimicamente significativa na pasta do cimento, uma vez que se sabe que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  diminui com a salinidade. Posteriormente, foram realizados testes de curta duração, de 07 dias. Neste caso, como mencionado anteriormente, a pasta de cimento foi curada sob pressão para minimizar a influência da porosidade no processo de degradação. Para o caso de salinidade intermediária (2 M) realizou-se testes de degradação durante 7, 14 e 50 dias, cuja pasta de cimento foi curada a pressão atmosférica, com a finalidade de avaliar o progresso da degradação do cimento com o tempo.

### **4.3. Caracterização da Pasta de Cimento Endurecida após Testes de Degradação na Presença de CO<sub>2</sub> Supercrítico**

Antes de realizar a caracterização das amostras de pasta de cimento expostas ao CO<sub>2</sub>, utilizou-se o modelo termodinâmico de Duan para calcular as propriedades do CO<sub>2</sub> em condições estáticas, para os parâmetros experimentais deste trabalho. Este modelo encontra-se disponível para utilização em <http://www.geochem-model.org>, onde se pode escolher como dado de entrada a temperatura, a pressão, a concentração do CO<sub>2</sub>, a concentração salina (NaCl ou CaCl<sub>2</sub>), e o sistema (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> ou CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCO<sub>3</sub>). Com o modelo de Duan calculou-se as solubilidades e o coeficiente de atividade do CO<sub>2</sub> em água e em solução salina considerando sistema ternário (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl) e quaternário (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCO<sub>3</sub>), ou seja, foi considerado saturação de CO<sub>2</sub> para ambos os casos e saturação de CaCO<sub>3</sub> para sistema quaternário, sendo que este último considerou o principal produto de degradação do cimento (CaCO<sub>3</sub>), a 70°C e 15 MPa. Devido à dificuldade de medição do pH *in situ* face às altas pressões envolvidas, o pH de equilíbrio foi calculado também com o modelo de Duan (Duan, 2008 e Li, 2007), considerando igualmente sistemas ternário e quaternário.

A degradação da pasta de cimento foi avaliada utilizando as seguintes técnicas de análise, cujos procedimentos experimentais são descritos nos itens a seguir:

- Medida do pH da solução;
- Análise macrográfica e micrografia utilizando microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Análise de Difração de Raios-X (DRX)
- Medidas de microdureza Vickers;
- Ensaio de resistência à compressão.

#### **4.3.1. Medidas do pH**

As medições de pH (potencial hidrogeniônico), grandeza físico-química, que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa, visam

determinar as condições de agressividade ou não do meio. O pH foi medido com o equipamento marca Digimed, modelo DM22, devidamente calibrado antes de cada medida, a pressão atmosférica e temperatura ambiente antes e após os ensaios de degradação. O valor do pH inicial foi obtido por meio da imersão das amostras de pasta de cimento endurecida na solução salina e após alcançar o equilíbrio (aproximadamente 3 h). Após os ensaios de degradação e depois da despressurização do reator o pH foi medido novamente.

#### 4.3.2. Análise da Macro e Microestrutura da Pasta de Cimento

A análise macrográfica foi realizada através de cortes longitudinais e transversais para verificar a extensão da reação da pasta de cimento com o CO<sub>2</sub>.

Para a análise da microestrutura no MO (Microscópio Óptico) e no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), a qual envolve a determinação da profundidade de carbonatação e bicarbonatação e identificação de alterações na estrutura e química do cimento, as amostras foram cortadas transversalmente, na região central do cilindro como ilustra a Figura 4.5, em lâminas de espessura de aproximadamente 5 mm de espessura, usando uma serra de precisão com disco diamantado (*Buheler IsoMet*). No corte utilizou-se água deionizada para o resfriamento. As amostras foram preparadas de acordo com técnicas tradicionais. O lixamento foi realizado com água corrente com lixas de carbetto de silício de granulometria 320, 400, 600, 1.200 e 2.000. O polimento foi realizado manualmente com o uso de pasta de diamante com granulometrias de 1 e 0,25 µm, respectivamente, em politriz rotativa. Para a observação da microestrutura no MEV as amostras foram recobertas com ouro e foi utilizado o MEV do CEMM/PUCRS (Philips, XL 30), o qual é equipado com detector de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Quando a profundidade da camada alterada quimicamente foi pequena (< 1 mm) esta foi determinada com o auxílio do microscópio óptico. Para tal, as amostras foram divididas em quatro quadrantes (Ver Figura 4.5b) e realizadas pelo menos 10 medidas da profundidade carbonatada em cada quadrante. Já quando as profundidades obtidas foram relativamente grandes (> 1 mm) utilizou-se o *software J Image*, devidamente calibrado, o qual mede a profundidade de camada a partir da

imagem (fotografia) da seção transversal do corpo de prova (Figura 4.5b).

Para a medição da profundidade bicarbonatada, a qual foi pequena em espessura (< 1 mm) utilizou-se também o microscópio óptico aplicando o mesmo procedimento descrito acima.

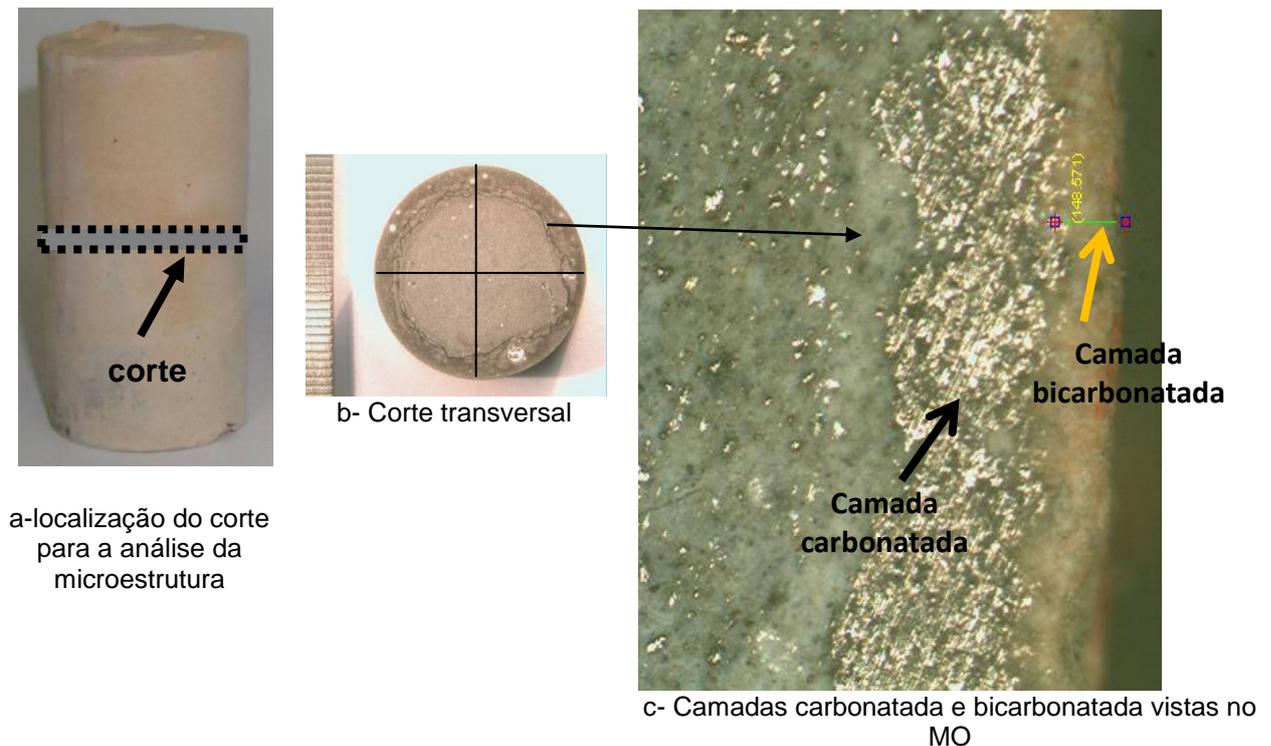


Figura 4.5: Imagens indicando a região onde foram seccionados os corpos de prova para caracterização por MO e MEV.

#### 4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas em amostra de pasta de cimento íntegra, antes da exposição ao  $\text{CO}_2$ , e em amostras que foram expostas ao ambiente com  $\text{CO}_2$ . Foram analisadas as principais fases do cimento envolvidas no processo de degradação do cimento na presença de  $\text{CO}_2$ , ou seja, foi avaliado o consumo da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e do C-S-H para a formação de carbonatos de cálcio (calcita, aragonita e vaterita).

Para tal, as camadas alteradas quimicamente (camadas carbonatada e bicarbonatada) das amostras expostas a BSC 0,5 M por 50 dias, a CSC 0,5 M por 50 dias e a BSC 4 M por 50 dias foram raspadas com auxílio de bisturi e posteriormente

moídas com o auxílio de uma almofariz. As amostras foram selecionadas para representar um meio de baixa e outro de alta salinidade, e também para verificar se há ou não diferenças nas fases entre os meios CSC e BSC. O tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> elegido para a análise de DRX foi de 50 dias por tempos longos produzirem níveis de degradação mais avançados.

O equipamento utilizado é um difratômetro de marca BRUKER-AXS-SIEMENS, Modelo D5000, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  do Instituto de Geologia da UFRGS. A radiação é K $\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada análise (amostra de pó) foi 1 segundo para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° 2 $\theta$ . O *software* utilizado para identificação das amostras é o EVA DiffracPlus® Siemens-Bruker-Axs, Versão 11.

#### **4.3.4. Microdureza Vickers**

A microdureza Vickers, uma vez que produz impressões micrométricas, foi utilizada para identificar alterações na dureza nas regiões carbonatada e bicarbonatada devido ao processo de degradação química pelo CO<sub>2</sub> em relação ao núcleo do corpo de prova. A zona correspondente à precipitação de carbonato de cálcio (camada carbonatada) pode ser identificada pela alta dureza e a região bicarbonatada é caracterizada por baixa dureza devido à dissolução dos carbonatos (Vecchia, 2009; Kutchko *et al.*, 2007). Os testes foram realizados usando um microdurômetro fabricado pela Shimadzu, modelo HMV-2T, disponível no CEPAC/PUCRS, aplicando uma carga de 100 g durante aproximadamente 15 s. Para tal, as amostras provenientes de cortes transversais foram divididas em quatro quadrantes (Figura 4.6), sendo que foram realizadas pelo menos 10 medidas representativas em cada quadrante no núcleo inalterado e nas camadas carbonatada e bicarbonatada.

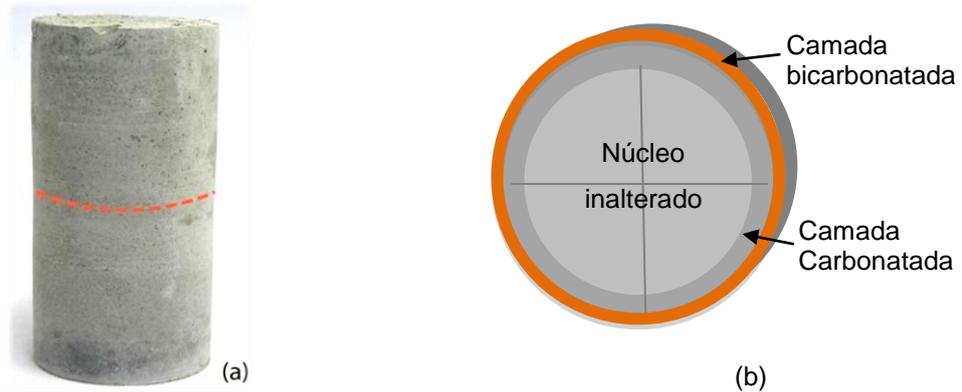


Figura 4.6: Ilustração do procedimento utilizado para a realização das medidas de microdureza Vickers.

#### 4.3.5. Resistência à Compressão

Os testes de resistência à compressão da pasta de cimento Classe G foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil da FENG/PUCRS usando uma máquina de ensaios EMIC PC200I. Como os corpos de prova têm relação de comprimento/diâmetro igual a dois (uma vez que o diâmetro seja  $d$  e a altura  $2d$ , conforme preconiza a NBR 5738), os resultados dos testes foram usados diretamente. Para cada ensaio de resistência à compressão foram utilizados três corpos de prova, devidamente capeados com enxofre, para garantir o paralelismo entre as superfícies inferior e superior do corpo de prova cilíndrico, visando distribuir homogeneamente a carga aplicada durante o ensaio. Uma vez que a resistência do cimento varia com sua idade, para fins comparativos, os ensaios de resistência à compressão foram realizados em amostras pós cura (não submetidas a ensaios de degradação), em amostras expostas ao ataque por  $\text{CO}_2$  e em amostras não submetidas ao ataque por  $\text{CO}_2$ , porém de mesma idade aos submetidos ao ataque por  $\text{CO}_2$ .

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Propriedades do CO<sub>2</sub> Calculadas pelo Modelo de Duan para as Condições Experimentais dos Ensaio de Degradação

A Tabela 5.1 e a Figura 5.1 fornecem informações sobre as solubilidades do CO<sub>2</sub> em função da salinidade para as diferentes condições experimentais deste trabalho, as quais foram calculadas pelo modelo de Duan (Duan, 2008 e Li, 2007). A curva de solubilidade do CO<sub>2</sub> em função da salinidade no sistema quaternário (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl e CaCO<sub>3</sub>) é parecida com a do sistema ternário, porém a solubilidade do CO<sub>2</sub> considerando saturação da solução com CaCO<sub>3</sub> é um pouco mais baixa que para solução sem a presença de CaCO<sub>3</sub>. Pode-se observar que há um decréscimo na solubilidade do CO<sub>2</sub> em função do aumento da salinidade (o decréscimo na solubilidade do CO<sub>2</sub> é de quase 50% de 0M para 4 M), para simulações considerando sistemas ternário (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl) e quaternário (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub>).

Tabela 5.1- Valores de solubilidades do CO<sub>2</sub> em solução salina (BSC) calculados pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15 MPa.

NaCl (mol/kg)	Solubilidade do CO <sub>2</sub> (mol/kg)	
	Sistema Ternário (H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl)	Sistema Quaternário (H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl-CaCO <sub>3</sub> )
0,0	1,0792	1,0707
0,5	0,9949	0,9842
1,0	0,9020	0,8908
2,0	0,7507	0,7401
4,0	0,5466	0,5377

A Tabela 5.2 fornece informações sobre a concentração de água presente no CO<sub>2</sub> supercrítico em função da salinidade. Pode-se observar que quanto maior a salinidade, mais seco é o CO<sub>2</sub>, contudo é importante salientar que as diferenças nas concentrações de água são pequenas.

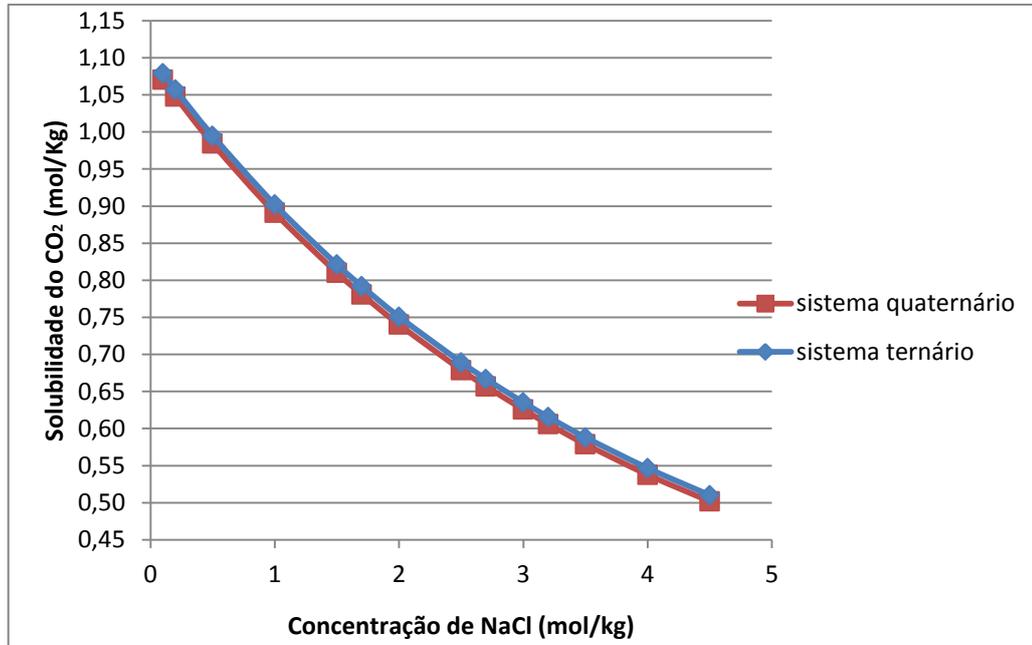


Figura 5.1: Solubilidade do CO<sub>2</sub> em função da salinidade calculada pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.

Tabela 5.2- Valores das frações molares de CO<sub>2</sub> supercrítico e água em função da salinidade calculadas pelo modelo de Duan para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.

NaCl (mol/kg)	CO <sub>2</sub> (mol/kg)	H <sub>2</sub> O (mol/kg)
0,0	0,9891	0,0109
0,5	0,9893	0,0107
1,0	0,9895	0,0105
2,0	0,9899	0,0101
4,0	0,9908	0,0092

A Figura 5.2 mostra o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) de todas as espécies iônicas presentes em solução e a Figura 5.3 o coeficiente de atividade do CO<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e a atividade química do CO<sub>2</sub> ( $a$ ) em função da salinidade para sistemas ternário e quaternário.

Pode-se observar um aumento considerável do coeficiente de atividade do  $\text{CO}_2$  com o aumento da salinidade, especialmente quando considerado o sistema quaternário. Para a faixa de salinidade de 0,5 a 2 M o coeficiente de atividade considerando sistema quaternário fica entre 1,1 e 1,6, já para salinidade de 4 M o coeficiente de atividade chega a quase 2,6 (mais de 3x que para a água). Sob este ponto de vista, considerando sistema quaternário, quanto maior a salinidade maior a atividade química de  $\text{CO}_2$  no meio e, portanto, mais agressivo é o meio para a pasta de cimento.

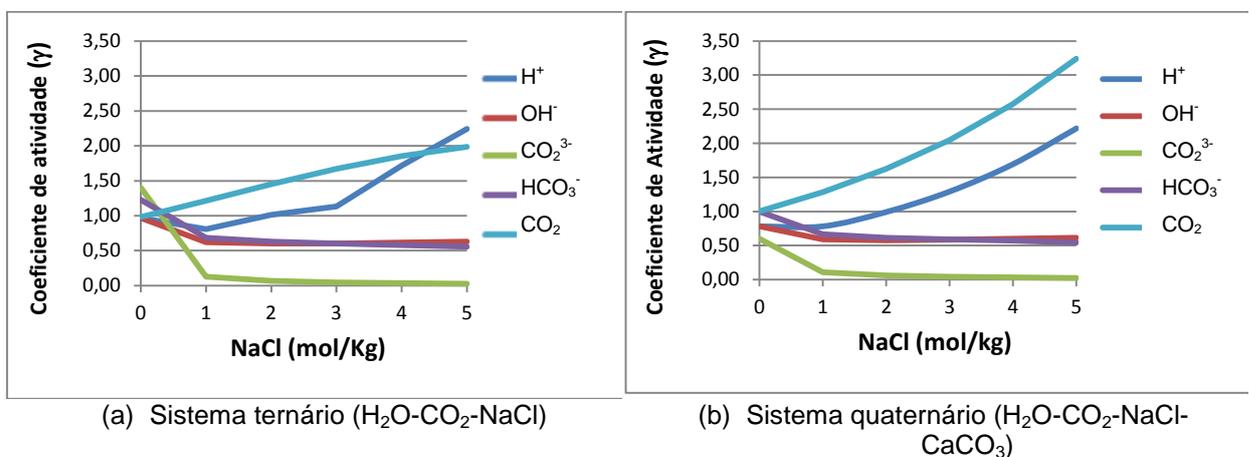
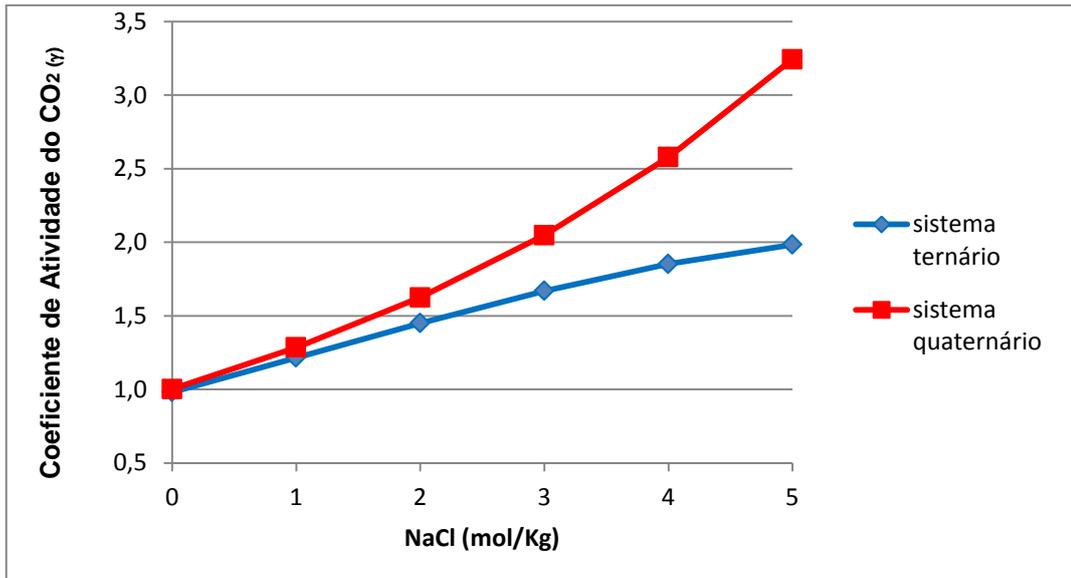


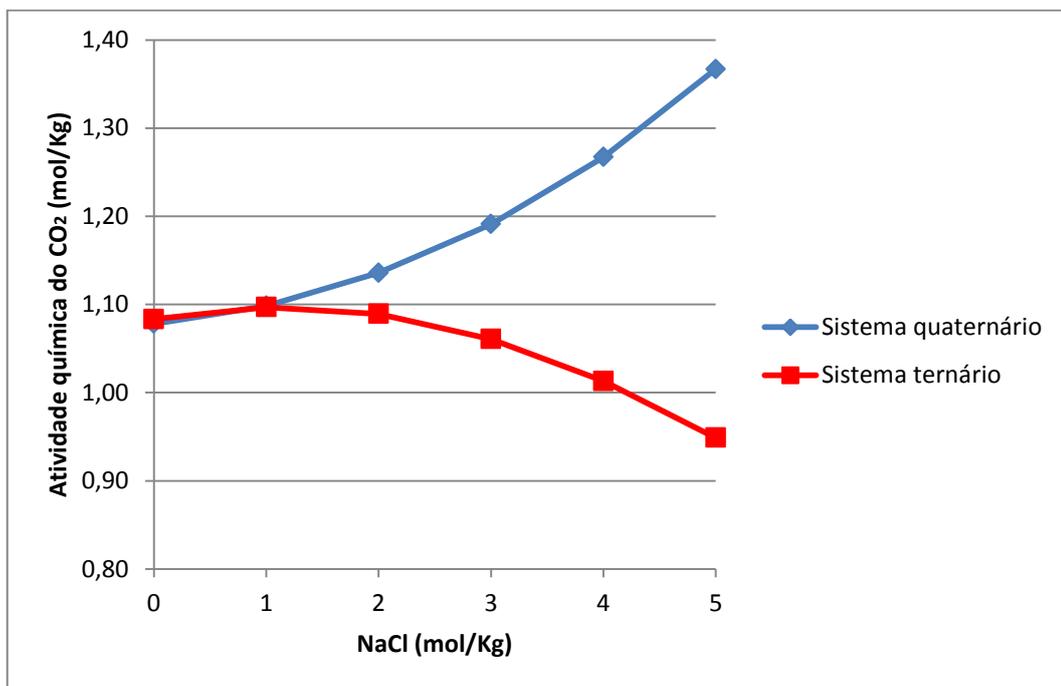
Figura 5.2: Coeficientes de atividade das espécies iônicas em função da salinidade para as condições experimentais de  $70^\circ\text{C}$  e 15 MPa, calculados pelo modelo de Duan.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.4 mostram a variação do pH em função da salinidade calculada pelo modelo de Duan (Duan, 2008, Li, 2007) para sistema ternário ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ ) e sistema quaternário ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  e  $\text{CaCO}_3$ ) na pressão de 15 MPa e temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .

O pH calculado para sistema ternário decresce a medida que aumenta a concentração de NaCl, variando de 3,11 para uma concentração de NaCl 0,1 M a 2,86 para uma concentração de NaCl de 4 M. A diminuição no pH está relacionado com o aumento da concentração de íons  $\text{H}^+$  a medida que a salinidade aumenta (ver Figura 5.2). Já para o sistema quaternário, que considera saturação com  $\text{CaCO}_3$ , o pH é maior devido a natureza alcalina desse composto. O pH nesse caso praticamente não varia com o aumento da concentração de NaCl, o que é um indicativo que o  $\text{CaCO}_3$  atua como tampão.



(a)



(b)

Figura 5.3: Coeficientes de atividade do CO<sub>2</sub> (a) e atividade química do CO<sub>2</sub> (b) em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15 MPa, calculados pelo modelo de Duan.

Os baixos pHs envolvidos nas soluções contendo CO<sub>2</sub> são preocupantes, uma vez que no caso de armazenamento geológico de carbono se deseja manter a integridade da pasta de cimento por tempos longos. Além disso, os baixos pHs podem levar também à despassivação e conseqüente corrosão do aço que deveria ser protegido pela pasta de cimento (Carey, 2007; Tavares, 2010).

Tabela 5.3- Valores de pH calculados pelo modelo de Duan em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.

Solução salina (NaCl)	0,0 M	0,5 M	1 M	2 M	4 M
pH de equilíbrio calculado para sistema ternário (H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl)	3,15	3,11	3,07	3,00	2,86
pH de equilíbrio calculado para sistema quaternário (H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl e CaCO <sub>3</sub> )	4,77	4,81	4,83	4,84	4,81

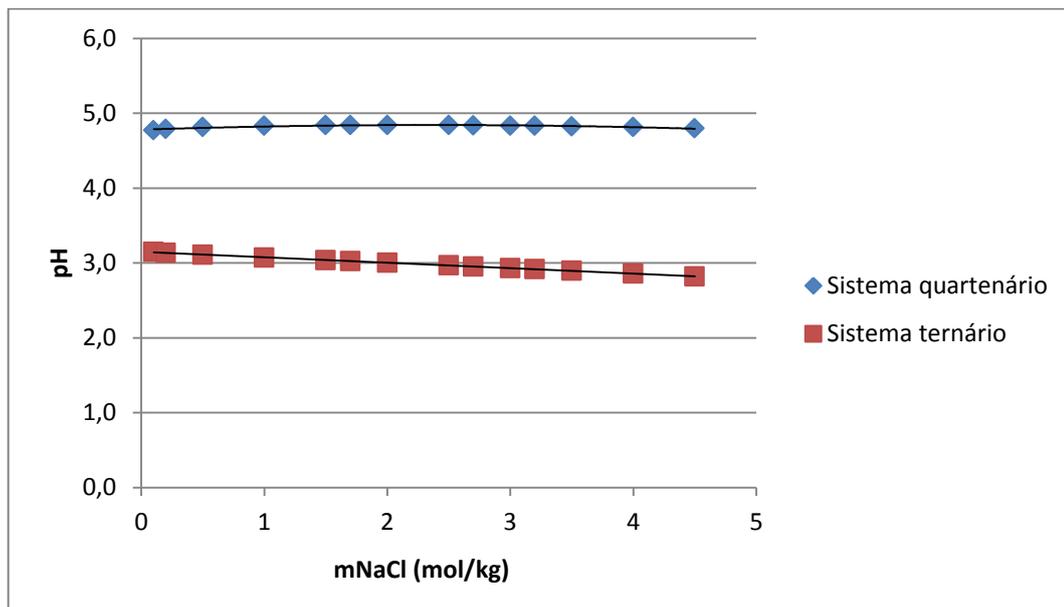


Figura 5.4: pH calculado pelo modelo de Duan (Duan, 2008, Li, 2007) em função da salinidade para as condições experimentais de 70°C e 15MPa.

## 5.2. pH da Solução, em Pressão Atmosférica, Antes e Após Exposição ao CO<sub>2</sub>

A Tabela 5.4 mostra valores do pH medidos, a pressão atmosférica, antes dos experimentos (cimento em equilíbrio com a solução salina) e após exposição ao CO<sub>2</sub> para diferentes concentrações de NaCl.

Pode-se observar que a variação no pH medido é pequena em função da salinidade (concentração de NaCl na solução) e do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. Os valores de pH antes dos ensaios ficaram em média em torno de 12, próximo dos valores encontrados por Barlet-Gouédard *et al.* (2007), o qual foi 13. Após exposição ao CO<sub>2</sub> o valor de pH ficou em média de 6,9, sendo que o valor médio encontrado

por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) foi de 7,00. O decréscimo de pH é esperado devido a dissolução do CO<sub>2</sub> para formar íons carbonato e bicarbonato e a reação dos mesmos com o cálcio oriundo da portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) e das fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), os quais são os principais produtos de hidratação do cimento, conforme reações químicas apresentadas no Quadro 3.2.

Tabela 5.4- Valores de pH medidos a pressão atmosférica antes dos experimentos (cimento em equilíbrio com a solução salina) e após exposição ao CO<sub>2</sub>.

Solução salina (NaCl)	0,0 M Moraes (2012)	0,5 M	1 M	2 M	4 M
pH antes dos ensaios Lote de corpos de prova de experimentos de 07 dias	12,00	11,72	12,81	12,03	12,80
pH antes dos ensaios Lote de corpos de prova de experimentos de 50 dias	12,20	12,23	12,50	12,18	12,50
pH após os ensaios Lote de corpos de prova de experimentos de 07 dias	6,80	6,61	7,28	6,98	7,28
pH após os ensaios Lote de corpos de prova de experimentos de 50 dias	6,50	7,14	6,50	7,25	7,00

É importante mencionar que os valores de pH de equilíbrio calculados (Tabela 5.3) para temperatura de 70°C e 15 MPa, tanto para sistema ternário quanto para sistema quaternário, foram bem inferiores aos medidos a pressão atmosférica devido ao fato de que a concentração do CO<sub>2</sub> em solução depende da temperatura e pressão e, portanto, os valores de pHs calculados são mais próximos da situação real de poços.

### 5.3. Alterações na Superfície Externa dos Corpos de Prova Expostos ao CO<sub>2</sub>

#### 5.3.1. Aspectos Gerais

A Figura 5.5 ilustra a superfície externa nos corpos de prova expostos em BSC (*Brine Saturada com CO<sub>2</sub>*) e CSC (*CO<sub>2</sub> Supercrítico úmido*) para diferentes concentrações de NaCl (0,5 M; 1 M; 2 M; 4 M) durante 07 dias.

A Figura 5.6 ilustra os corpos de prova expostos em BSC e a CSC para diferentes concentrações de NaCl (0,5 M; 1 M; 2 M; 4 M) durante 50 dias.

Observou-se também a precipitação de cristais, provavelmente cristais de carbonato de cálcio como tem sido relatado na literatura (Barlet-Goudard *et. al.* (2007 e 2008) e Kutchuko *et. al.* (2007), na superfície externa das amostras e nas paredes do reator, independente do meio (BSC ou CSC) e do tempo de exposição e para todas as concentrações de NaCl, como pode ser observado na Figura 5.7. Dependendo do meio e/ou do tempo de exposição ocorreu a precipitação de cristais grandes, como ilustra a Figura 5.7 a e b, e em outros casos esses cristais são pequenos (Figura 5.7c). No item a seguir (item 5.3.2) aspectos relacionados com as morfologias e composição química dos cristais precipitados são discutidos em função do meio e do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.

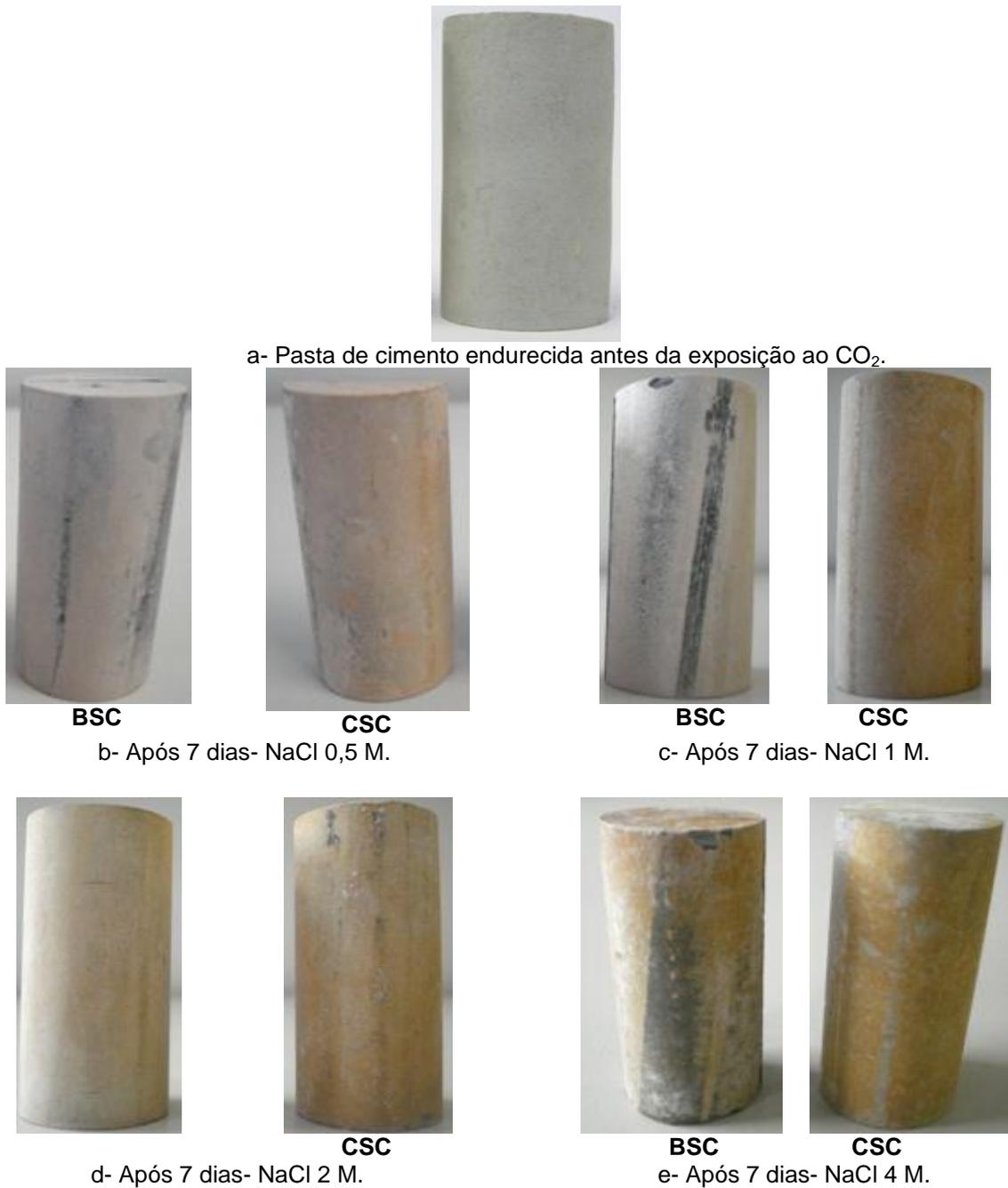


Figura 5.5: Aspecto macroscópico dos corpos de prova antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> a 15 MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 7 dias. Cura do cimento: 6 MPa.

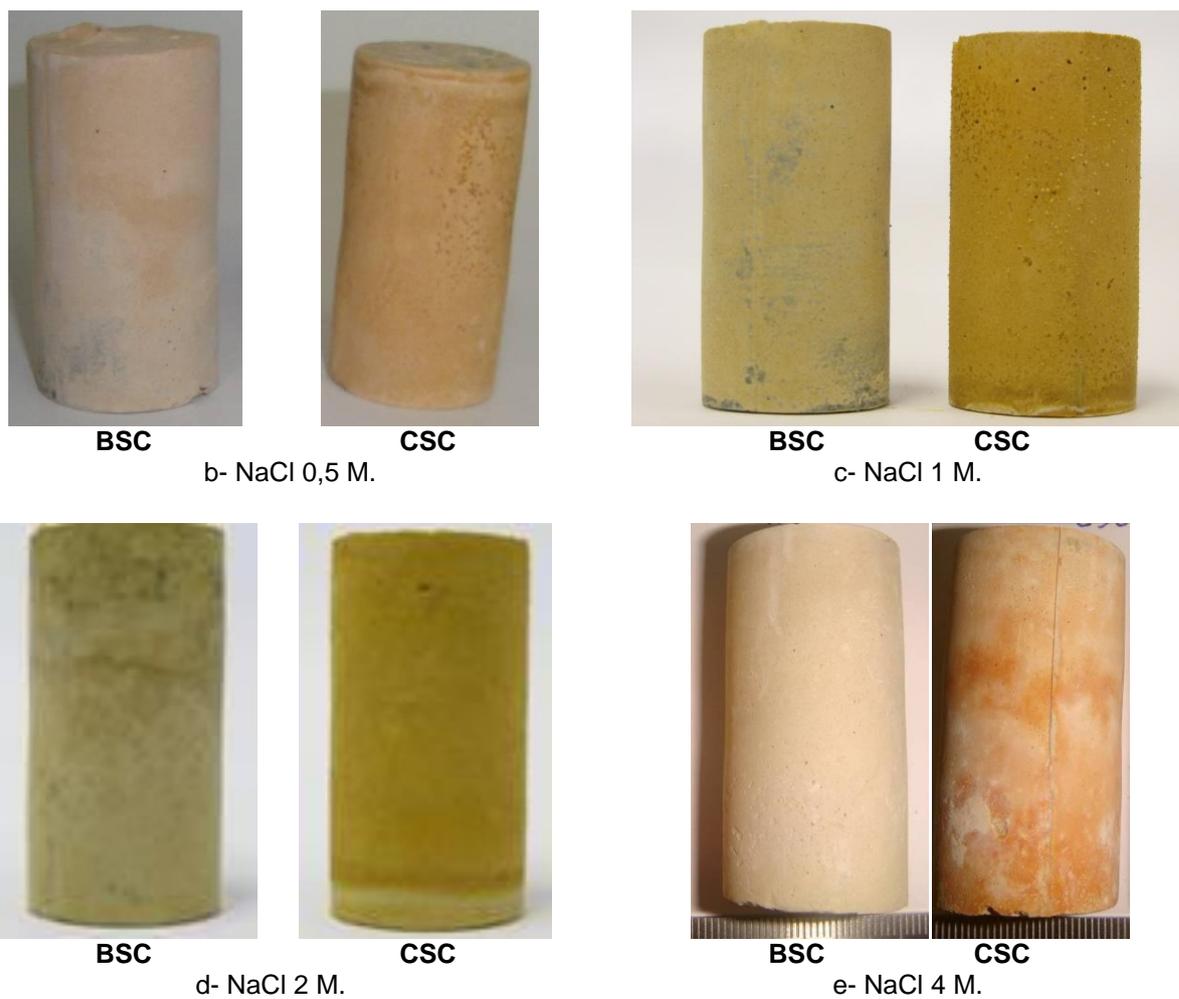


Figura 5.6: Aspecto macroscópico dos corpos de prova após exposição ao CO<sub>2</sub> a 15 MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 50 dias. Cura do cimento: pressão atmosférica.

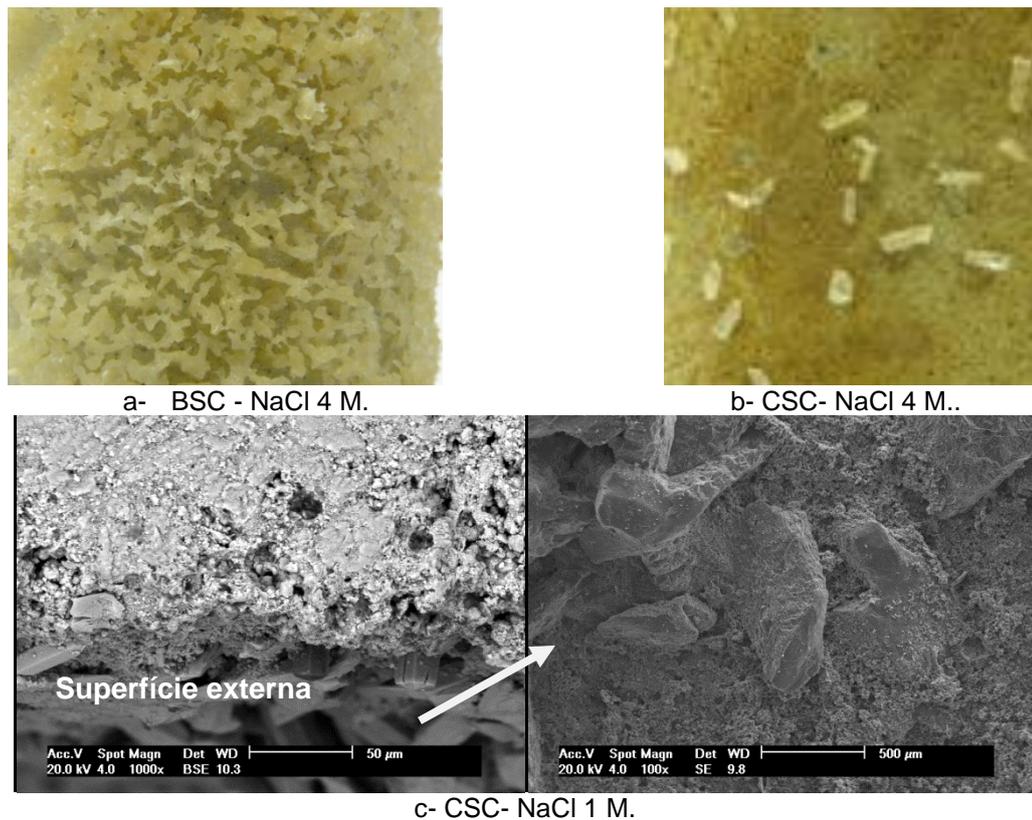


Figura 5.7: Cristais precipitados na superfície dos corpos de prova após exposição da pasta de cimento ao  $\text{CO}_2$  a 15MPa de pressão e 70°C de temperatura durante 50 dias. Cura do cimento: pressão atmosférica.

### 5.3.2. Cristais de Carbonato de Cálcio Precipitados nos Corpos de Prova Expostos ao $\text{CO}_2$

Diferentes morfologias para os cristais precipitados na superfície dos corpos de prova foram observadas, conforme o meio e tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ , como mostram as Figuras 5.8 a 5.13. As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam os espectros de EDS obtidos nos cristais formados na superfície para os diferentes meios de exposição (BSC e CSC), concentração salina e para os tempos de 07 e 50 dias.

Nos EDS pode-se observar a presença de cálcio em grande quantidade, carbono e oxigênio, indicando que os cristais precipitados são provavelmente cristais de carbonato de cálcio, como tem sido relatado na literatura (Barlet-Gouédard *et al.*, 2008, Kutchuko *et. al.* 2007, Moraes, 2012, entre outros). Os picos de Silício podem ser um indicativo de formação de sílica amorfa, como resultado do consumo do C-S-H (que corresponde ao estágio mais avançado de degradação da pasta de cimento). Os picos do Si apresentaram uma maior intensidade para os casos de exposição a

0,5 M e 4 M para ambos os meios, BSC e CSC. Contudo, deve-se ter cautela em relacionar o conteúdo de Si, obtido por EDS, com o estágio da degradação, uma vez que o EDS foi realizado em uma pequena região da amostra que pode não representar o comportamento do material como um todo. Observou-se também a presença de outros elementos (Fe, Mg, Al) que são elementos que fazem parte da composição química do cimento. A presença dos picos de ouro (Au) e paládio (Pd) é função do uso dos mesmos no recobrimento condutor utilizado para a preparação das amostras para o MEV.

Quanto à morfologia dos cristais, para o caso de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> por 7 dias, Figura 5.8, somente observou-se a formação de cristais com morfologia cúbica típica da calcita, independente do meio (BSC ou CSC) e da salinidade. Além disso, os cristais são em geral menores quando comparados com os cristais formados com exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> por 50 dias (Figuras 5.9 a 5.12). Para tempos maiores de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> (50 dias) e para concentração de 0,5 M (Figura 5.9), as amostras expostas aos meios BSC e CSC apresentaram cristais com quantidade, tamanho e morfologia similares para ambos os meios, sendo que a morfologia predominante dos cristais também foi cúbica. Já para concentração de 1M (Figura 5.10), as amostras expostas aos meios BSC e CSC apresentaram cristais de carbonatato de cálcio mais definidos, nas formas de aragonita (ortorrômbica hexagonal) e calcita (cúbica). No caso de exposição ao BSC observam-se cristais com morfologia típica da aragonita em tamanhos maiores que no meio CSC. Para o caso de 2 M (Figura 5.11), as amostras expostas ao BSC apresentaram cristais com morfologia cúbica (calcita), enquanto as amostras expostas ao CSC apresentaram cristais com morfologia típica de aragonita. Para a concentração de 4M (Figura 5.12), observou-se a precipitação de cristais de morfologia distinta dos demais, que foi na forma de plaquetas, tanto para o meio BSC quanto para CSC.

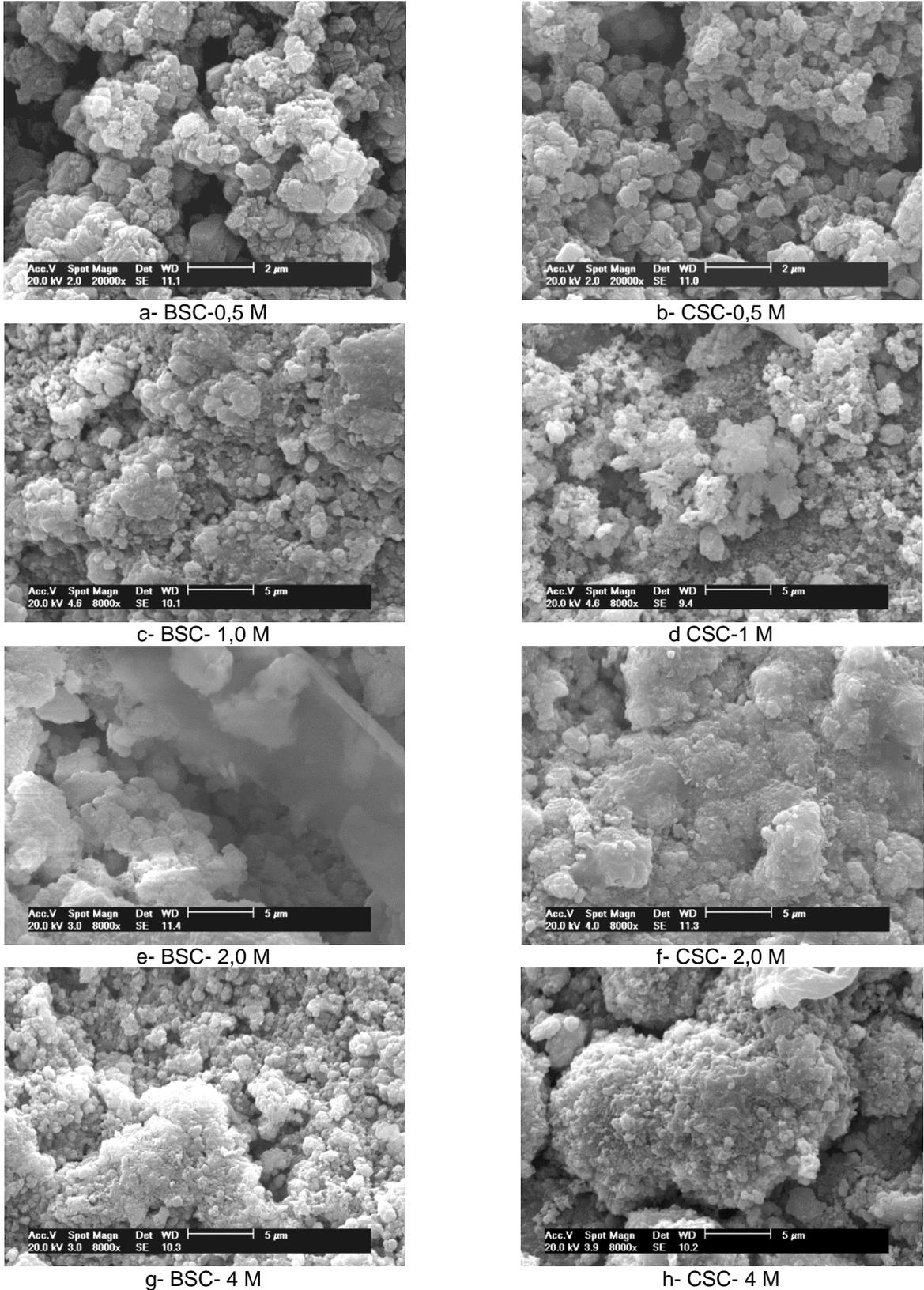


Figura 5.8: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) por 7 dias em soluções de diferentes salinidades.

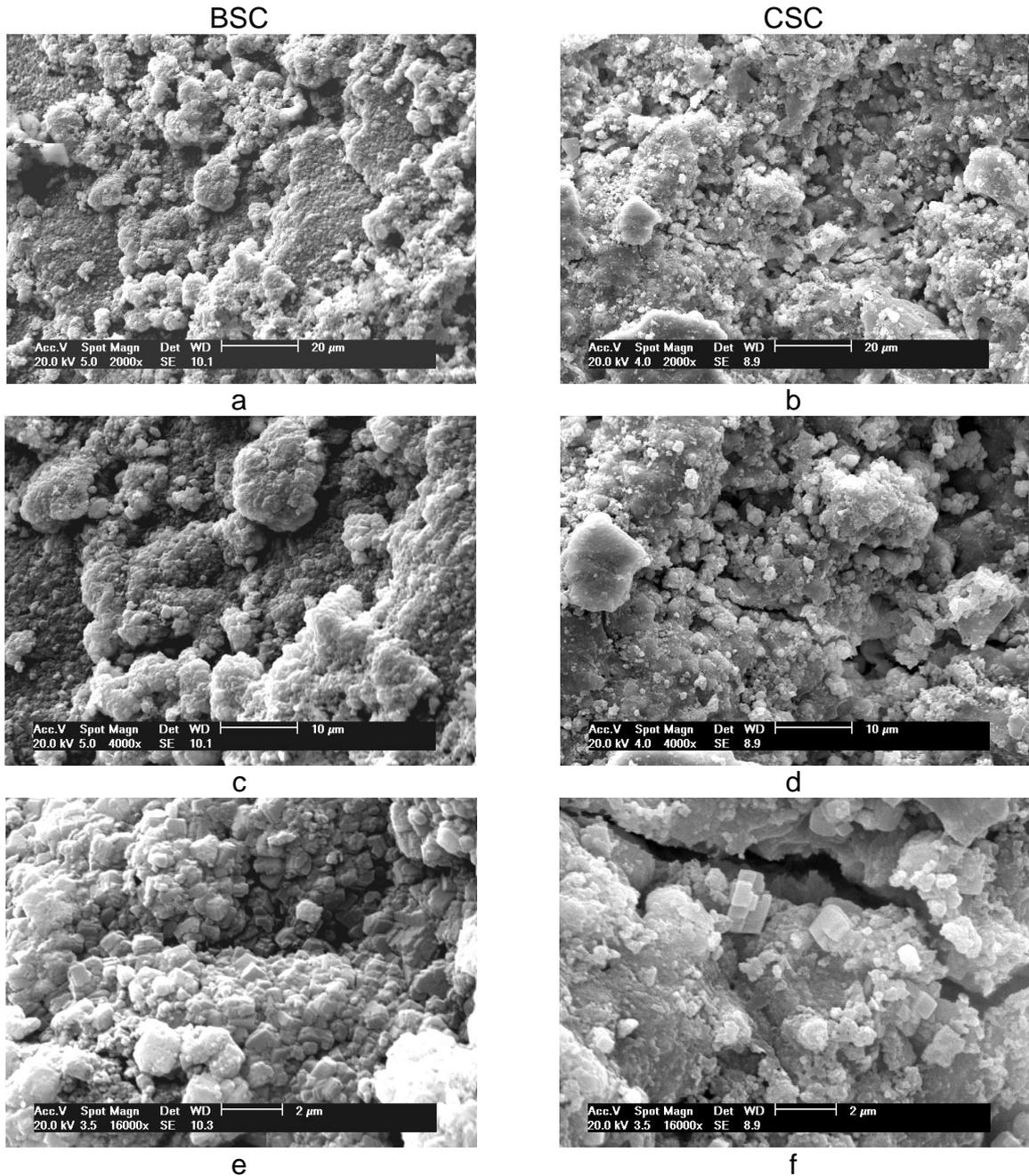


Figura 5.9: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 0,5M por 50 dias.

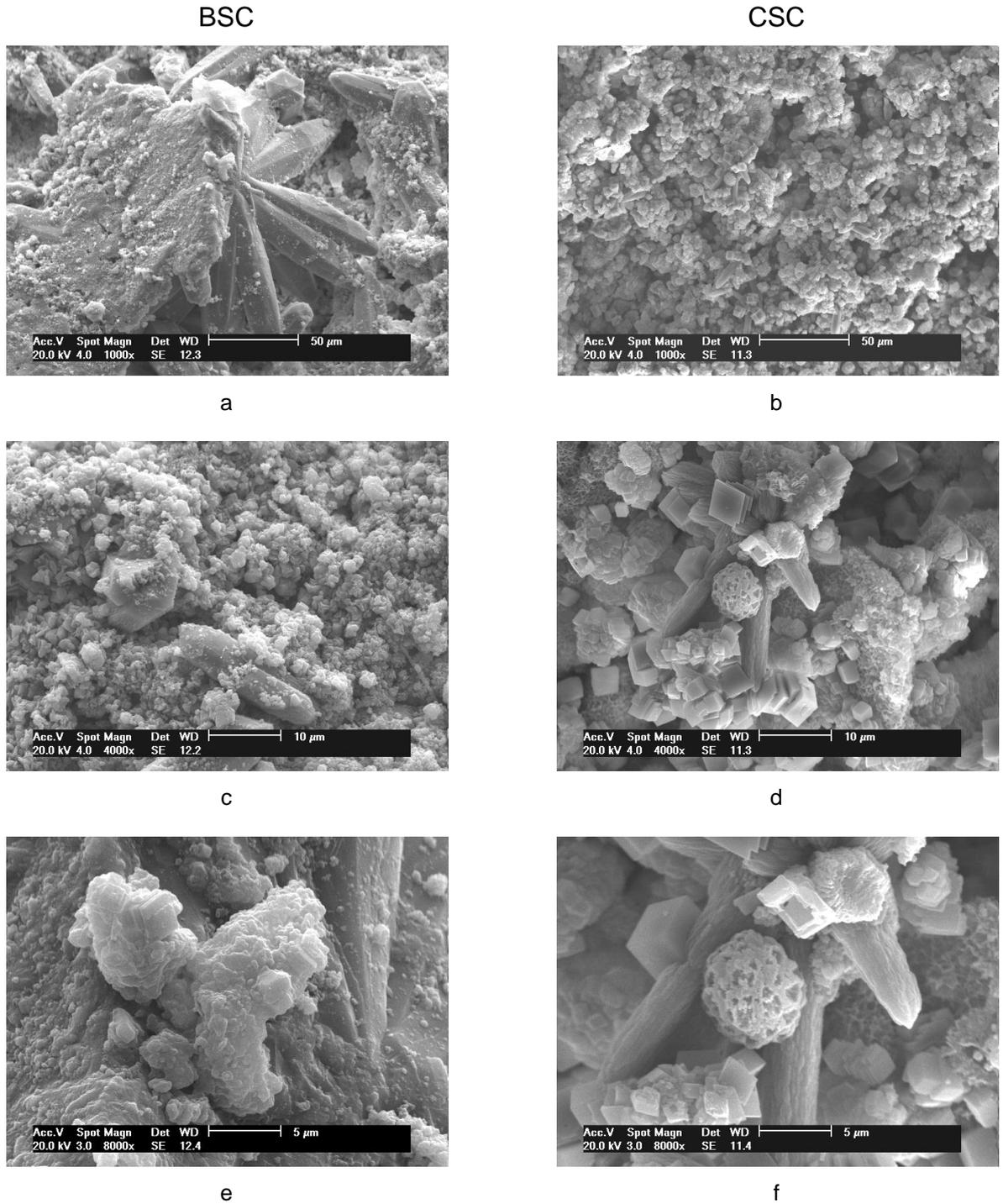


Figura 5.10: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 1M por 50 dias.

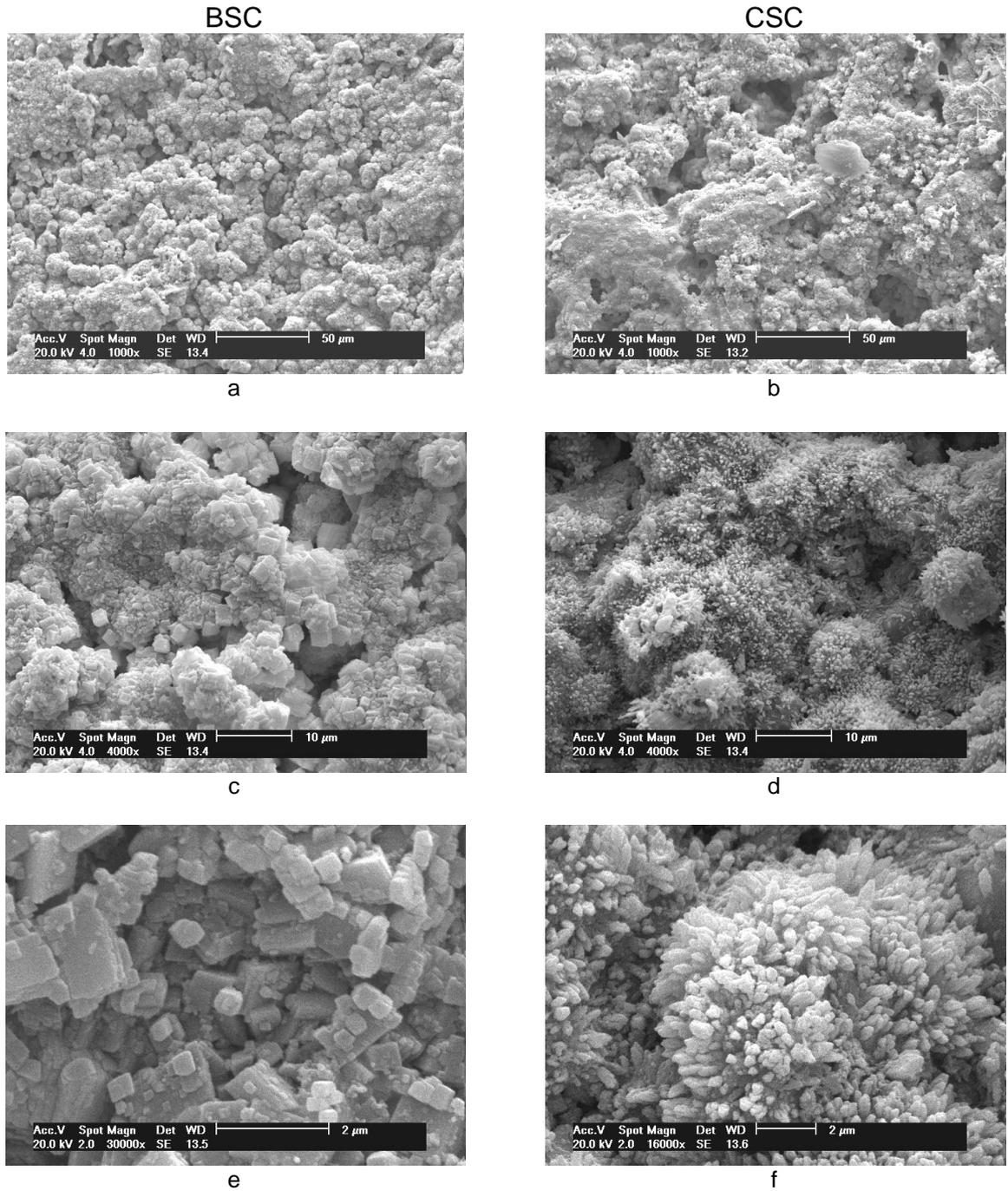


Figura 5.11: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 2M por 50 dias.

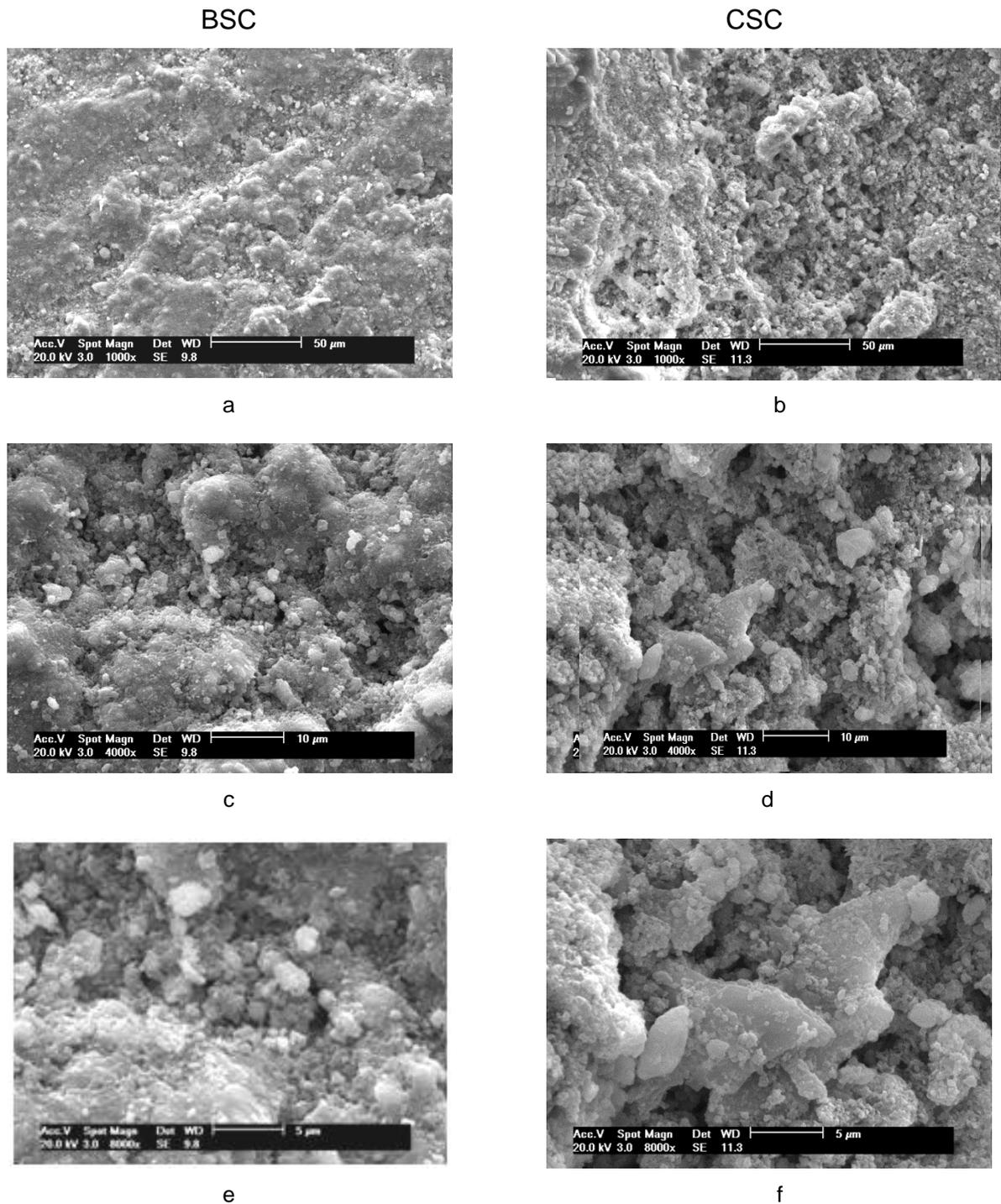


Figura 5.12: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 4M por 50 dias.

Para o caso de 2 M em que se realizou ensaios de degradação nos tempos de 7, 14 e 50 dias, observou-se que a quantidade e o tamanho dos cristais de carbonato aumentaram com o tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  (vide Figura 5.13).

Especialmente para o caso de exposição ao meio CSC observou-se morfologias típicas da agonita para os cristais de carbonato.

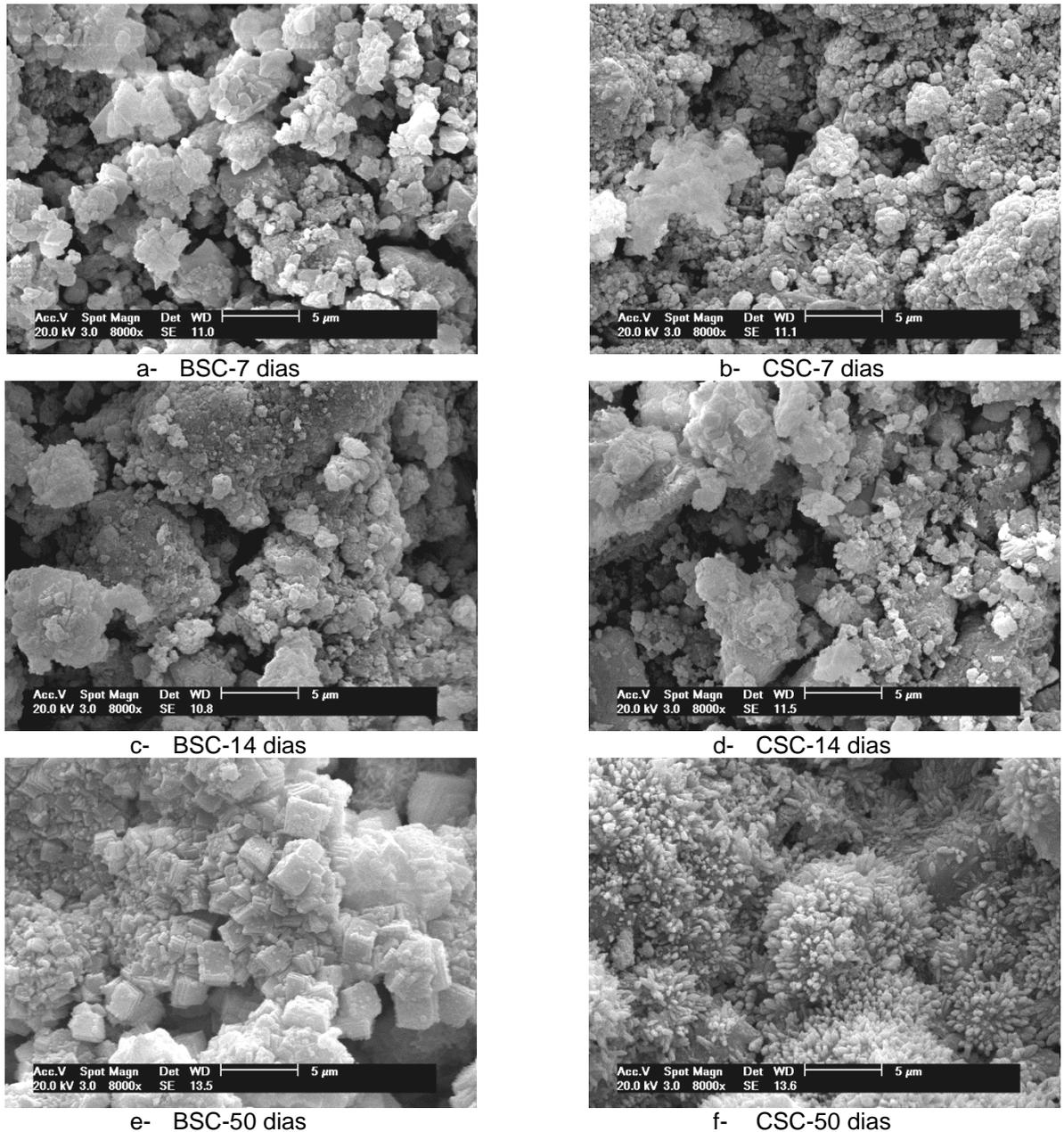


Figura 5.13: Morfologia dos cristais de carbonato de cálcio precipitados na superfície externa dos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e a CSC (direita) com solução 2M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Sabe-se que a morfologia dos cristais de carbonato está relacionada com a concentração de  $(OH)^-$  do meio e que para meios com menor concentração de  $(OH)^-$ , ou seja, mais ácido, os cristais tendem a apresentar morfologia cúbica como encontrado por Jung *et al.* (2000) e como observado aqui para a maioria das concentrações de NaCl e tempos de exposição ao CO<sub>2</sub>.

No caso de degradação do cimento em ambiente com CO<sub>2</sub>, a alcalinização do meio ocorre para longos tempos de exposição devido à dissolução dos carbonatos formados, que ocorre no processo de bicarbonatação. A reprecipitação de

carbonatos, que ocorre em meio mais alcalino, pode levar a formação de uma maior quantidade de carbonatos na forma de aragonita, como observado neste trabalho para tempos longos de reação (50 dias) e alta concentração salina.

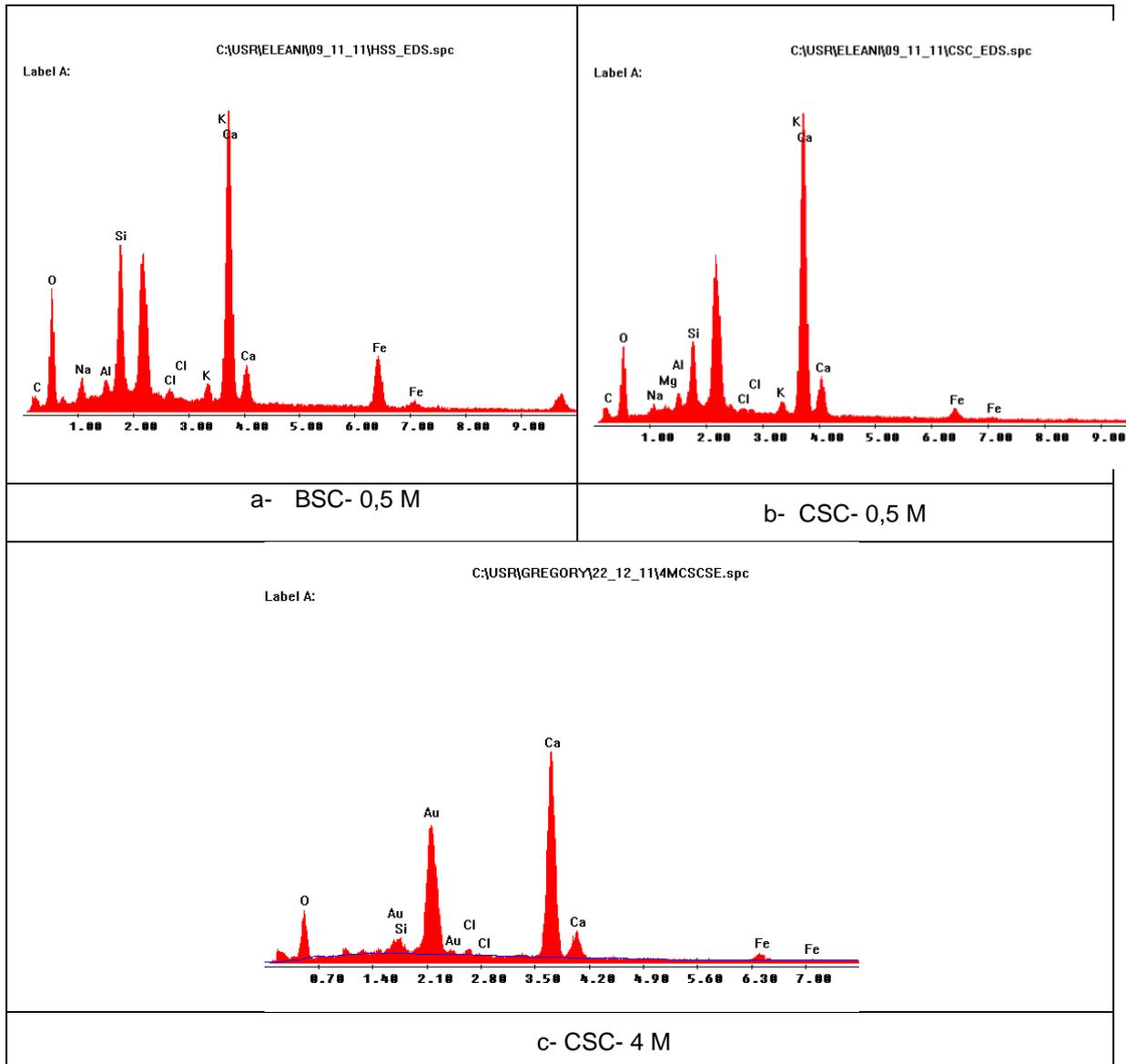


Figura 5.14: Espectros de EDS dos cristais precipitados na superfície da pasta de cimento hidratada após exposição ao  $\text{CO}_2$  por 7 dias.

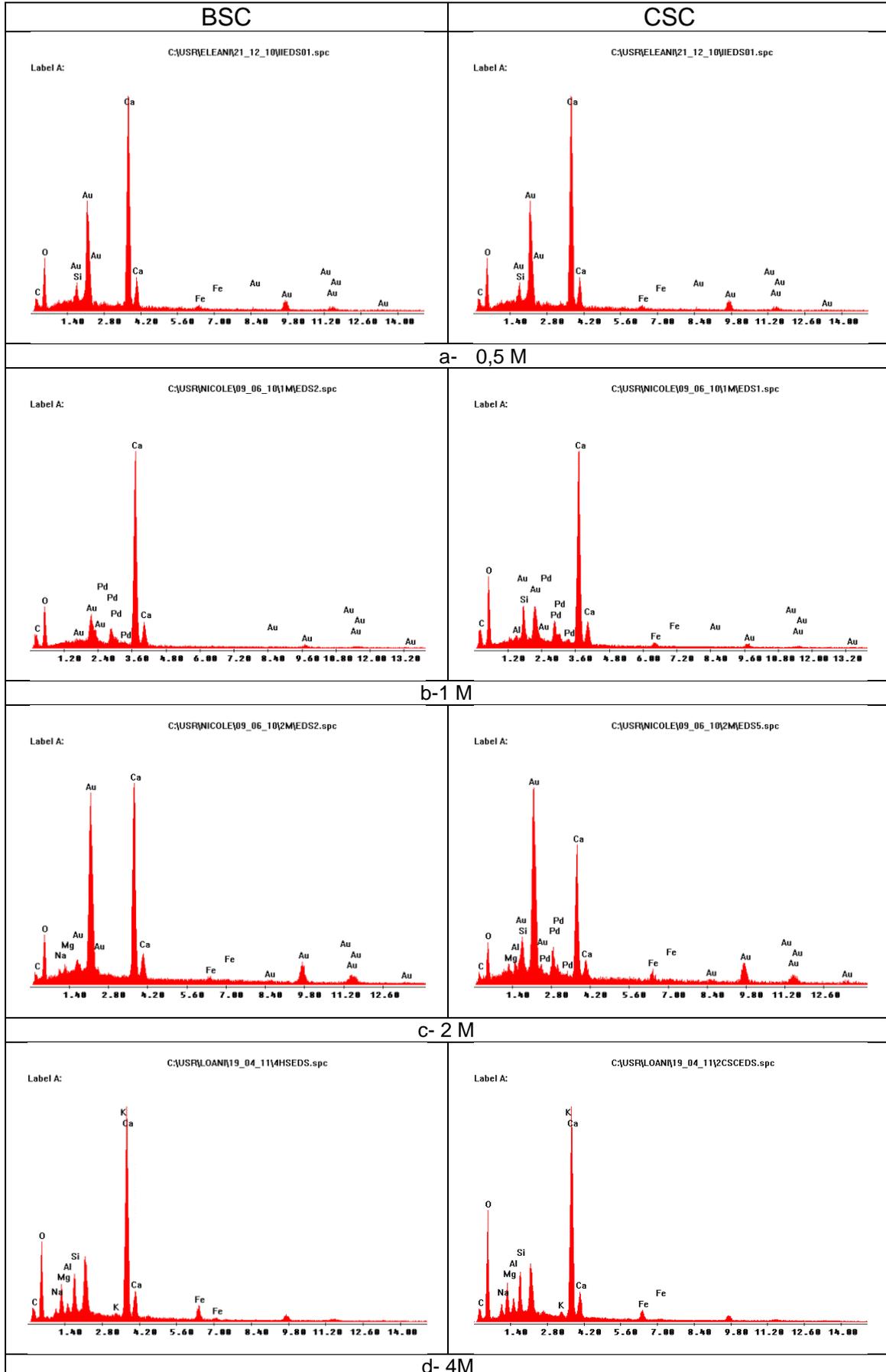


Figura 5.15: Espectros de EDS dos cristais precipitados na superfície da pasta de cimento hidratada após exposição ao CO<sub>2</sub> por para 50 dias.

As Figuras de 5.16 a 5.19 mostram difratogramas da pasta de cimento hidratada antes de ser exposta ao CO<sub>2</sub> e para a pasta de cimento exposta ao CO<sub>2</sub> (meio BSC) para as salinidades de 0,5 e 4M durante 50 dias de amostras retiradas das camadas alteradas quimicamente.

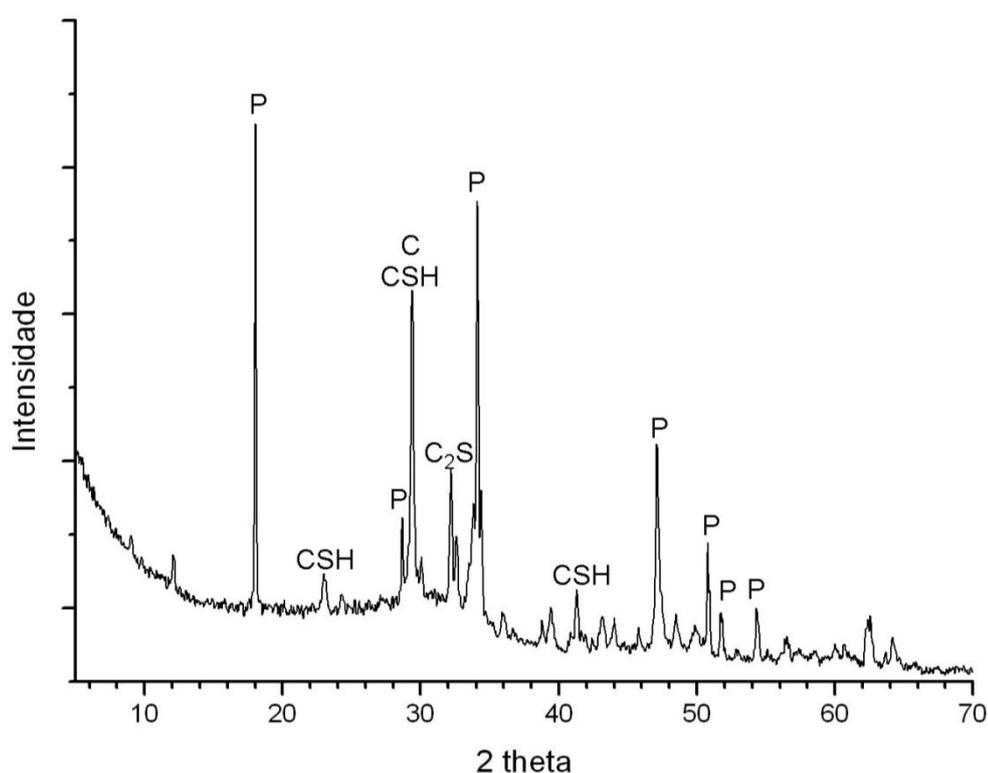


Figura 5.16: Difratograma da pasta de cimento Classe G antes de ser exposto ao CO<sub>2</sub>. P= Portlandita, CSH= Silicatos de cálcio hidratado, C= Calcita.

Pode-se observar nas Figuras 5.16 a 5.19 que, independente do meio (BSC ou CSC) e da salinidade, a degradação da pasta de cimento em presença de CO<sub>2</sub> envolve o consumo da portlandita e do C-S-H para a formação de carbonato de cálcio nas formas de calcita, aragonita e vaterita, como observado por Rimmelé *et. al.* (2009). Esses resultados concordam com os espectros obtidos por EDS e com a morfologia observada dos cristais precipitados na superfície.

Pode-se observar grande semelhança nos difratogramas das Figuras 5.17 e 5.18 que correspondem a mais baixa salinidade (0,5 M) e meios de BSC ou CSC, respectivamente, predominando para ambos os meios uma maior quantidade de calcita (dada pela maior intensidade dos picos) em relação à aragonita e à vaterita. Para mais alta salinidade (4 M), Figura 5.19, já se observa uma maior quantidade presente de aragonita e vaterita quando comparado com 0,5 M, o que pode ser um

indicativo de uma degradação mais avançada com a maior salinidade do meio, já que a aragonita e varetita se formam em estágios mais avançados de degradação da pasta de cimento (Rimmelé *et. al.*, 2009).

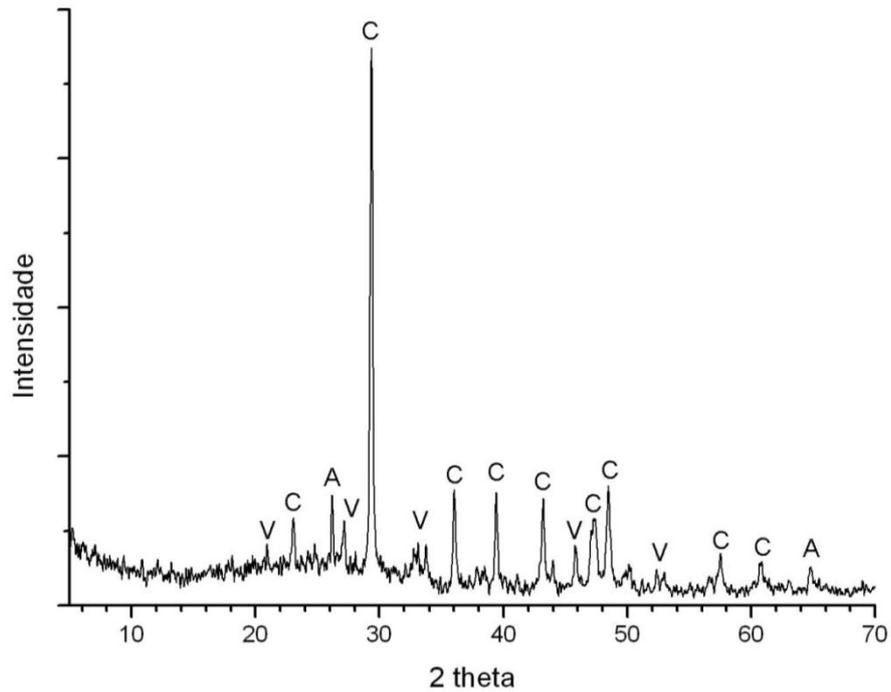


Figura 5.17: Difratograma da pasta de cimento Classe G após exposto ao BSC 0,5M durante 50 dias .  
C= Calcita, A= Aragonita, V= Varetita.

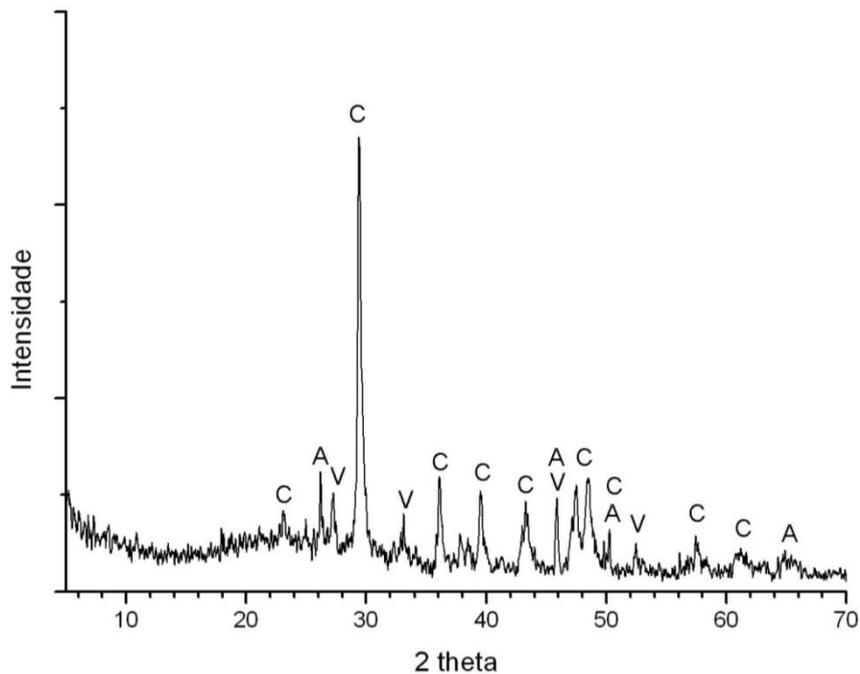


Figura 5.18: Difratograma da camada externa do corpo de prova de pasta de cimento Classe G após exposto ao CSC 0,5M durante 50 dias C= Calcita, A= Aragonita, V= Varetita.

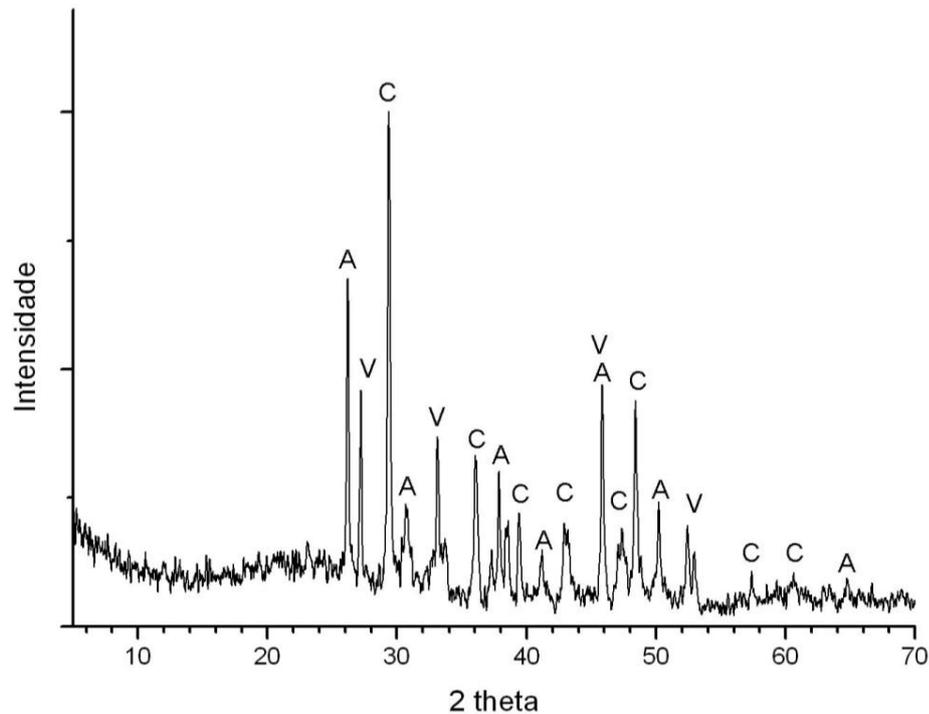


Figura 5.19: Difratograma da pasta de cimento Classe G após exposto ao BSC 4M durante 50 dias .  
C= Calcita, A= Aragonita, V= Vaterita.

#### 5.4. Camadas Alteradas Quimicamente

Ao contrário dos corpos de prova curados sob pressão, os corpos de prova curados a pressão atmosférica e expostos a BSC e a CSC apresentaram uma camada degradada quimicamente que não se distribuiu de forma uniforme no sentido longitudinal dos corpos de prova, sendo mais espessa na parte superior dos mesmos, conforme mostra a Figura 5.20. Tal fato está provavelmente associado à heterogeneidade na distribuição dos poros do cimento decorrente do processo de moldagem e cura dos mesmos, proporcionando uma maior porosidade no topo, o que facilita a difusão do  $\text{CO}_2$ . Em função disso, as análises da extensão ou profundidade das camadas degradadas foram realizadas sempre na seção transversal referente ao corte realizado no centro dos corpos de prova, para todos os casos estudados.

A região alterada quimicamente, a qual é constituída de duas camadas (Figura 5.21), apresenta uma camada denominada carbonatada e outra bicarbonatada, e foi observada para corpos de prova de pasta de cimento expostos ao  $\text{CO}_2$  para todas as condições experimentais, indicando que o processo de

degradação do cimento neste estudo segue os mesmos mecanismos descritos por Kutchko *et al.* (2007 e 2008), Barlet-Gouédard *et al.* (2006, 2007), Moraes (2012), Vecchia (2009), entre outros.

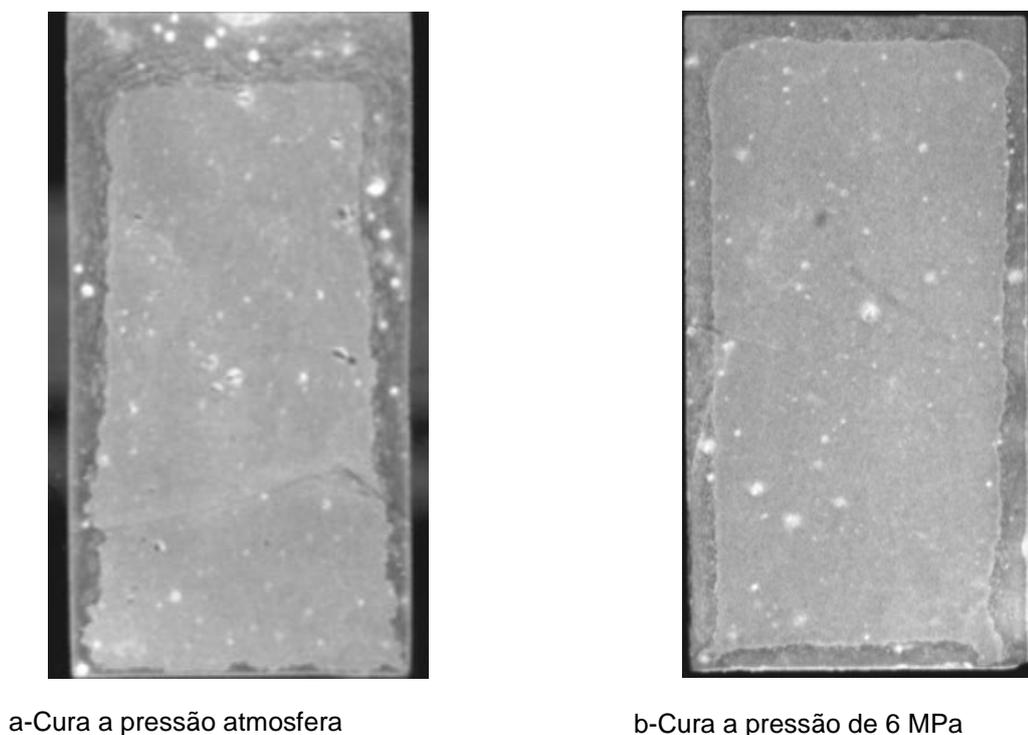


Figura 5.20: Seção longitudinal ilustrando o perfil de degradação da pasta de cimento devido à exposição ao CO<sub>2</sub>.

As Figuras 5.22 e 5.23 mostram imagens de MEV das camadas alteradas quimicamente (camadas carbonatada e bicarbonatada) nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes concentrações de NaCl e para os tempos de 7 e 50 dias, onde se pode observar a alta densidade da camada carbonatada devido a precipitação de carbonatos nos poros do cimento e a alta porosidade apresentada pela camada bicarbonatada decorrente da dissolução destes carbonatos, como tem sido relatado na literatura por diferentes autores (Kutchuko *et al.*, 2007 e 2008, Moraes, 2012, Vecchia, 2009; *etc.*).

Para tempos maiores de exposição ao CO<sub>2</sub> observou várias sequências dessas camadas. É importante salientar que a presença da camada de dissolução da portlandita, que é porosa, observada por Vecchia (2009) em testes de degradação utilizando água e CO<sub>2</sub>, a qual está ilustrada na Figura 3.17, foi pouco

evidente, provavelmente devido aos estágios de degradação não serem tão avançados em função do meio salino não ser tão agressivo quanto à água.

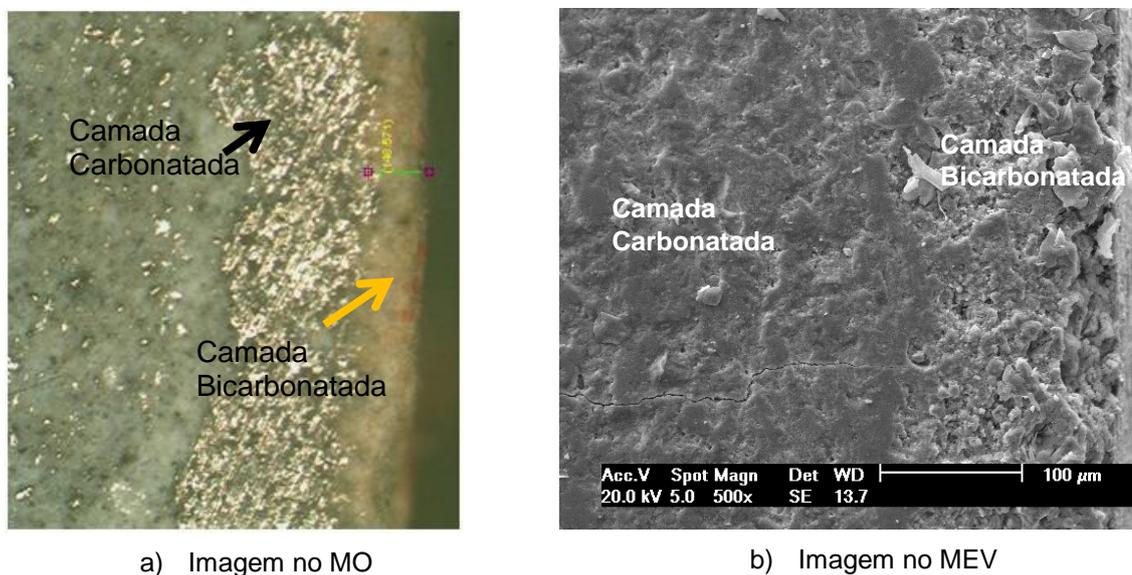


Figura 5.21: Região alterada quimicamente a qual é constituída de duas camadas denominadas camada carbonatada e camada bicarbonatada, observadas para corpos de prova de pasta de cimento expostos ao  $\text{CO}_2$  para todas as condições experimentais.



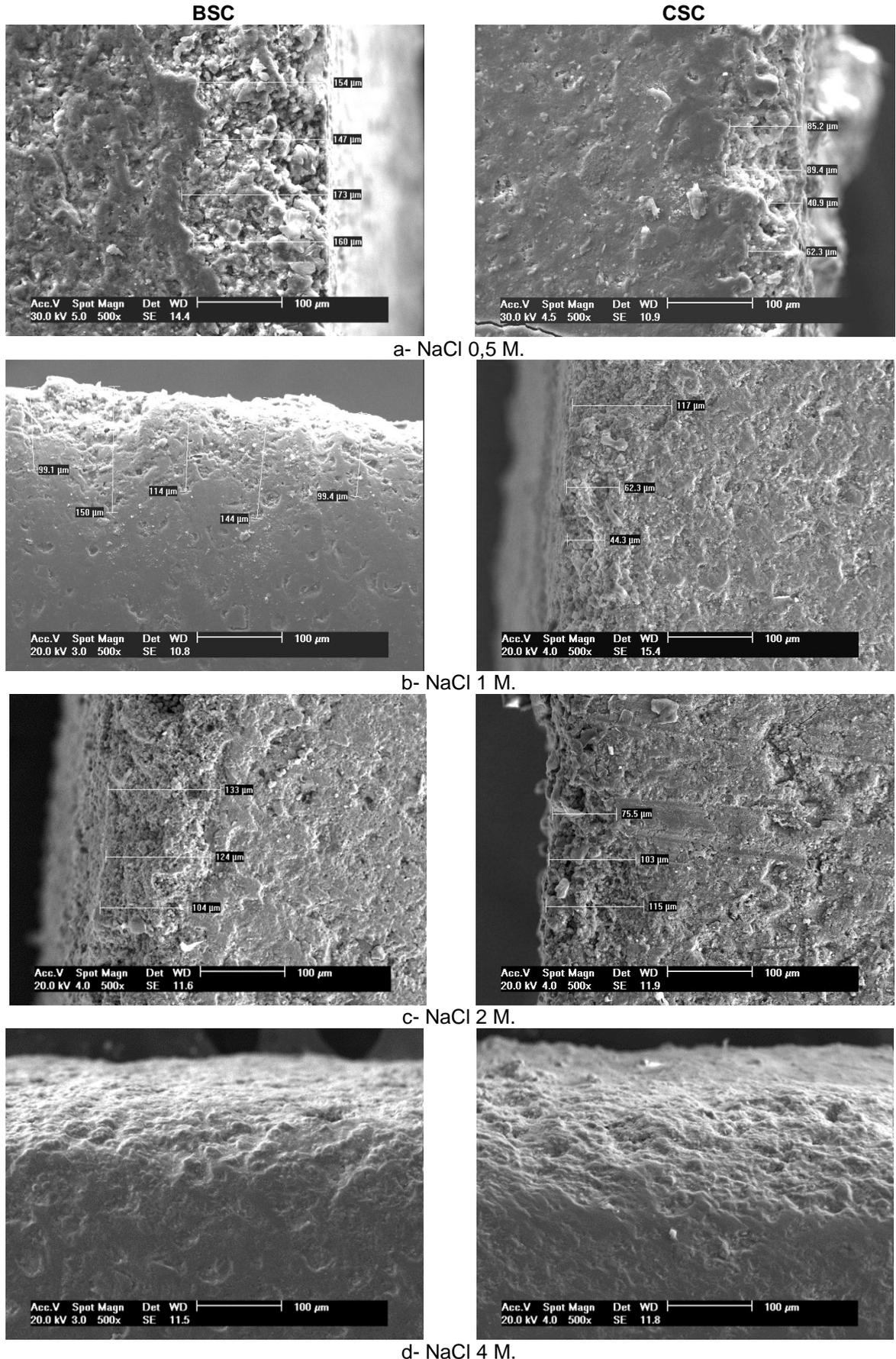


Figura 5.23: Camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC (esquerda) e CSC (direita) durante 50 dias para diferentes concentrações de NaCl.

### 5.4.1. Microdureza das Camadas Alteradas Quimicamente

A Tabela 5.5 e a Figura 5.24 mostram os valores da microdureza das camadas carbonatada e bicarbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios (BSC e CSC), para o tempo de 07 dias e para diferentes salinidades. A Figura 5.25 mostra a variação na microdureza, em termos percentuais, para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova.

Tabela 5.5- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo do corpo de prova para as diferentes salinidades para o tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> de 7 dias.

Salinidade	Meio BSC			Meio CSC		
	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada
<b>0,5 M</b>	60,45±10,63	112,50±23,82 Δ (%)~+86%	32,70±9,23 Δ (%)~-54%	77,95±47,69	146,50±40,59 Δ (%)~+88%	52,70±13,27 Δ (%)~-68%
<b>1,0 M</b>	47,55±7,18	70,35±17,86 Δ (%)~+48%	25,40±4,66 Δ (%)~-53%	71,10±32,69	116,50±25,09 Δ (%)~+64%	35,40±4,82 Δ (%)~-50%
<b>2,0 M</b>	73,10±22,60	108,50±9,69 Δ (%)~+48%	40,25±6,26 Δ (%)~-55%	56,15±15,44	125,00±15,38 Δ (%)~+122%	40,25±6,26 Δ (%)~-72%
<b>4,0 M</b>	64,75±8,86	98,75±14,47 Δ (%)~+ 53%	24,75±5,98 Δ (%)~-38%	62,95±11,58	NR	NR
<b>Média</b>	<b>61,71±12,32</b>	<b>97,53±16,46</b> Δ (%)~+58%	<b>30,60±6,53</b> Δ (%)~-50%	<b>67,04±26,85</b>	<b>129,30±27,02</b> Δ (%)~+93%	<b>42,78±8,17</b> Δ (%)~-36%

\* Δ se refere à variação em termos percentuais da dureza em relação ao núcleo.

\*\*NR= não realizado devido heterogeneidade das camadas.

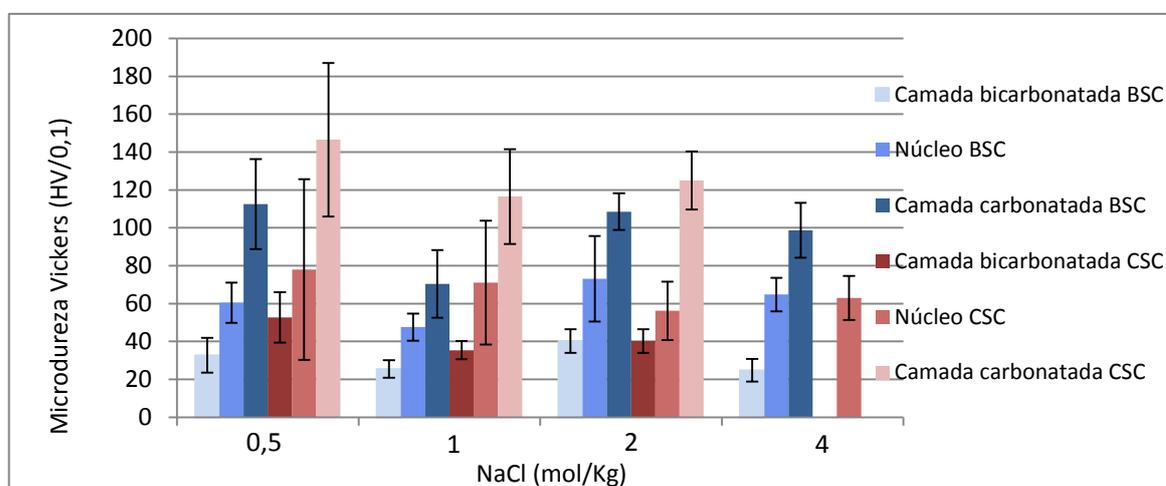


Figura 5.24: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios e para diferentes salinidades. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias

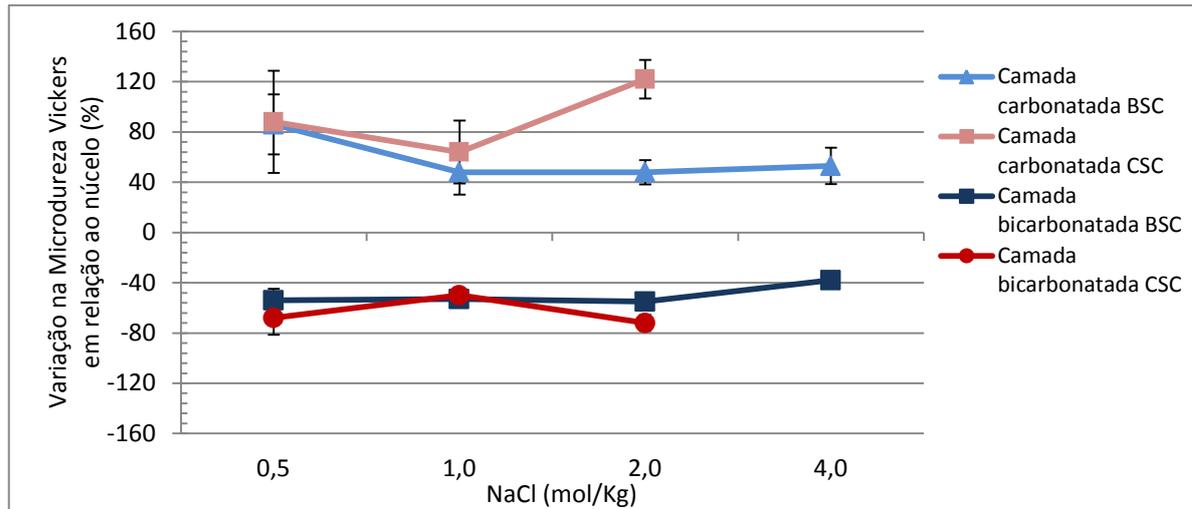


Figura 5.25: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 7 dias

Para os corpos de prova de pasta de cimento expostos ao meio BSC por 7 dias, a dureza da camada carbonatada (em média 97,53 HV/0,1) foi cerca de 58% em média superior ao núcleo do corpo de prova (em média 61,71 HV/0,1) e a dureza da camada bicarbonatada cerca de 50% em média menor (em média 30,60 HV/0,1). Porém, para meio CSC a dureza média da camada carbonatada foi maior (93% em média superior ao núcleo) que para o meio BSC (58% em média superior ao núcleo), enquanto o decréscimo na dureza da camada bicarbonatada foi menor (36% em menor que o núcleo) que o meio BSC (50% em média menor que o núcleo).

Para o meio de BSC a camada carbonatada que teve o maior incremento na dureza foi a correspondente a 0,5 M de salinidade e para o meio CSC foi a de 2 M. Para os meios de BSB e CSC a camada bicarbonatada que teve o maior decréscimo na dureza foi a correspondente a 2 M de salinidade.

A Tabela 5.6 e Figura 5.26 mostram a microdureza Vickers das camadas carbonatada e bicarbonatada e do núcleo do corpo de prova para o tempo de 50 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>. A Figura 5.27 mostra a variação na microdureza, em termos percentuais, para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova.

Para 50 dias de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> também se observou, para ambos os meios, um incremento na dureza na camada carbonatada (cerca de 29% em média) e um decréscimo na dureza na camada bicarbonatada (cerca de 53,5% em média) em relação ao núcleo do corpo de prova. Para o caso de 50 dias não se observou diferenças grandes nas durezas das camadas carbonatadas entre

os meios BSC e CSC. Entretanto, no caso da camada bicarbonatada houve um decréscimo maior na dureza para o meio CSC em relação ao meio BSC.

Tabela 5.6- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo do corpo de prova para as diferentes salinidades para o tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> de 50 dias

Salinidade	Meio BSC			Meio CSC		
	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada
0,5 M	65,95±5,11	45,35± 8,27 Δ (%)~-31%	34,60±6,54 Δ (%)~- 54%	73,25±10,57	60,20±9,66 Δ (%)~-18%	16,95±2,84 Δ (%)~- 77%
1,0 M	83,35±11,46	120,5±24,91 Δ (%)~+45%	44,50±8,17 Δ (%)~- 47%	71,10±26,60	109,95±23,30 Δ (%)~+55%	25,00±5,20 Δ (%)~- 65%
2,0 M	77,10±9,04	121,00±19,10 Δ (%)~+57%	45,95±3,00 Δ (%)~- 40%	73,35±15,31	94,00±13,27 Δ (%)~+43%	37,60±10,41 Δ (%)~- 43%
4,0 M	46,05±9,52	61,80±6,90 Δ (%)~+34%	24,90±3,78 Δ (%)~- 46%	48,75±3,94	81,10± 9,89 Δ (%)~+66%	22,95±4,61 Δ (%)~- 53%
Média	<b>68,09±8,78</b>	<b>87,16±14,80</b> Δ (%)~+28%	<b>37,49±5,37</b> Δ (%)~- 45%	<b>66,61±14,11</b>	<b>86,31±14,03</b> Δ (%)~+30%	<b>25,63±5,77</b> Δ (%)~- 62%

\* Δ se refere à variação em termos percentuais da dureza em relação ao núcleo inalterado.

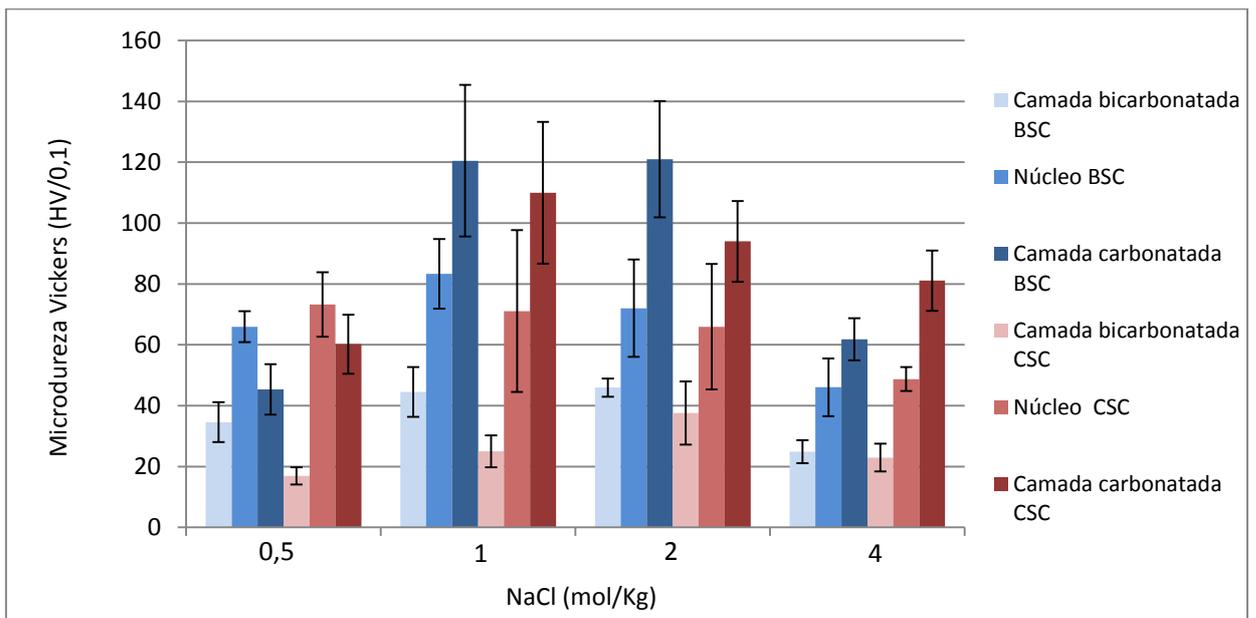


Figura 5.26: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios e para diferentes salinidades. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias.

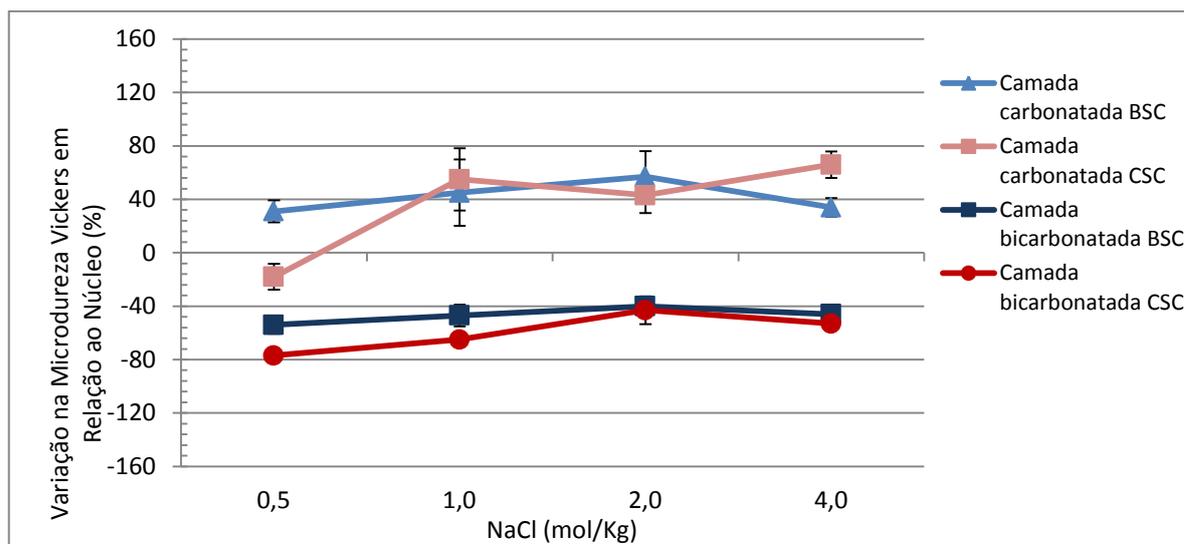


Figura 5.27: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias

Kutchko *et. al.* (2007), Moraes (2011) e Vecchia (2009) também observaram o incremento da dureza na região carbonatada e um decréscimo na dureza na zona bicarbonatada após exposição da pasta de cimento à solução salina e água, respectivamente. Kutchko *et al.* (2007) encontraram um aumento na dureza de 64 HV para 127,5 HV da pasta de cimento não alterada para camada carbonatada e uma diminuição de dureza para 25 HV na camada bicarbonatada para o caso de exposição da pasta de cimento classe H durante 9 dias em solução salina (0,17 M de NaCl) saturada com CO<sub>2</sub> a 50°C e 30,3 MPa. Dalla Vecchia (2009) obteve resultados similares aos de Kutchuko *et. al.* (2007), determinando uma dureza na zona carbonatada de 111 HV para o caso de exposição da pasta de cimento em água saturada com CO<sub>2</sub> e de 107 HV para o caso de exposição em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido a 150°C e 15 MPa, enquanto que a pasta de cimento inalterada apresentou uma dureza média de 59 HV.

Esse aumento na dureza está relacionado com a precipitação de carbonatos de cálcio nos poros do cimento decorrente da reação do CO<sub>2</sub> com o cimento. Devido à dissolução dos carbonatos anteriormente formados que gera alta porosidade na camada bicarbonatada, a dureza dessa camada é inferior ao núcleo da pasta de cimento inalterada. Esses resultados concordam com as imagens obtidas no MEV das camadas carbonatada e bicarbonatada que apresentam alta densidade e alta porosidade, respectivamente, as quais foram ilustradas nas Figuras 5.21 a 5.23

Comparando as durezas em função dos tempos de exposição ao CO<sub>2</sub> de 7 e 50 dias, para o meio de BSC observou-se em média um incremento maior na dureza da camada carbonatada para 07 dias que em 50 dias, o que pode indicar que em tempo maior de exposição já se tem dissolução dos carbonatos anteriormente precipitados.

A Tabela 5.7 e a Figura 5.28 mostra a microdureza Vickers das camadas carbonatada e bicarbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios (BSC e CSC) para a concentração de 2 M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>. A Figura 5.29 mostra a variação na microdureza, em termos percentuais, para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova. Neste caso, para ambos os meios, se observou um aumento considerável na dureza da camada carbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova, em termos percentuais, do tempo de exposição de 07 dias para 14 dias. Para o tempo maior de exposição (50 dias) se observa que a dureza da camada carbonatada passa a diminuir, sendo esta diminuição provavelmente associada já com o processo de dissolução de carbonatos, como comentado anteriormente, que acontece nos estágios mais avançados da degradação.

Tabela 5.7- Microdureza das camadas alteradas quimicamente e do núcleo inalterado para a concentração de NaCl 2M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.

Tempo de exposição	Meio BSC			Meio CSC		
	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada	Núcleo	Camada Carbonatada	Camada Bicarbonatada
<b>07 dias</b>	72,05±15,95	86,15± 19,65 Δ (%)~+20%	41,80±8,85 Δ (%)~- 42%	65,95±20,64	82,00±23,15 Δ (%)~+24%	20,65±10,19 Δ (%)~- 69%
<b>14 dias</b>	60,90±5,55	110,50±33,28 Δ (%)~+81%	33,80±7,53 Δ (%)~- 45% 1,8 x menos	58,35±23,08	86,90±18,44 Δ (%)~+49%	19,40±5,91 Δ (%)~- 65%
<b>50 dias</b>	77,10±9,04	121,00±19,10 Δ (%)~+57%	45,95±3,00 Δ (%)~- 40%	65,95±20,64	94,00±13,27 Δ (%)~+43%	37,60±10,41 Δ (%)~- 43%
<b>Média</b>	<b>69,99±10,18</b>	<b>105,88±25,18</b> Δ (%)~+51%	<b>40,52±6,46</b> Δ (%)~- 42%	<b>63,42±21,45</b>	<b>83,63±18,29</b> Δ (%)~+32%	<b>24,65±6,39</b> Δ (%)~- 60%

\* Δ se refere à variação em termos percentuais da dureza em relação ao núcleo do corpo de prova.

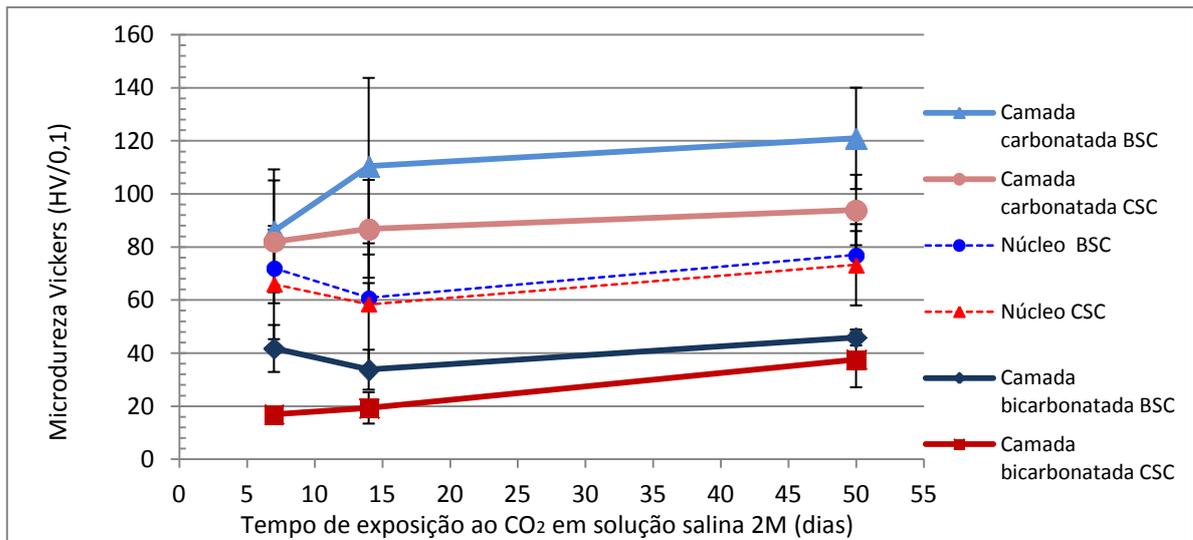


Figura 5.28: Microdureza Vickers da camada carbonatada e do núcleo do corpo de prova para ambos os meios em função do tempo de exposição. Salinidade: 2M

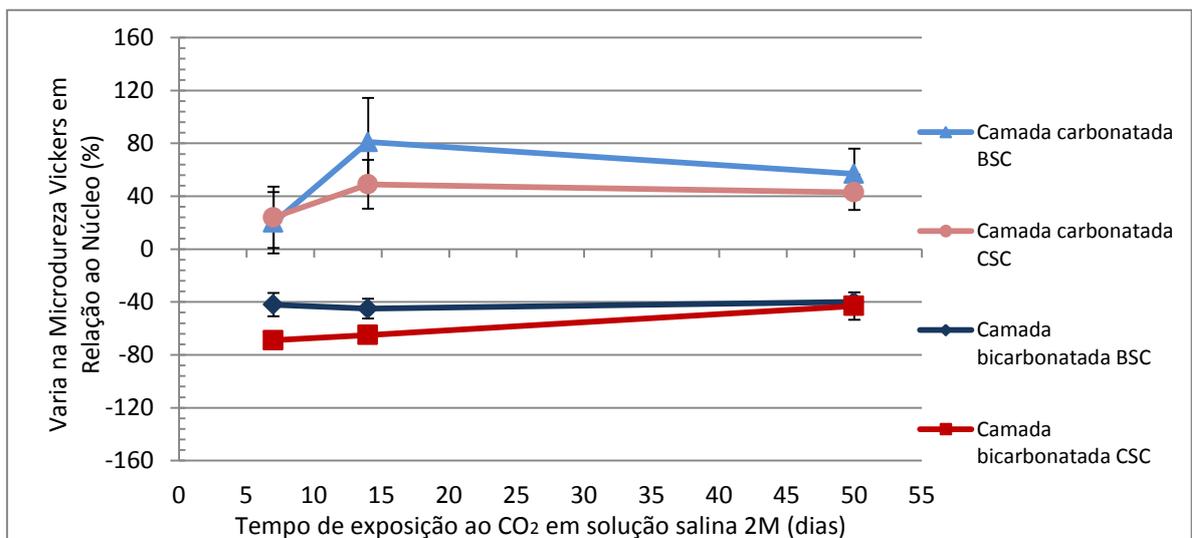


Figura 5.29: Variação na microdureza Vickers em termos percentuais para as camadas carbonatada e bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova em função do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  para a salinidade de 2M.

Em suma, observou-se um aumento na dureza na camada carbonatada e uma diminuição na camada bicarbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova para ambos os meios (BSC e CSC) e todas as salinidades. O aumento na dureza da camada carbonatada foi mais significativo para tempo curtos de exposição ao  $\text{CO}_2$  (7 e 14 dias) que para tempos longos (50 dias). Já para o caso da camada bicarbonatada, o decréscimo maior na dureza da camada bicarbonatada foi observado para tempos mais curtos de exposição ao  $\text{CO}_2$ . A dependência da dureza

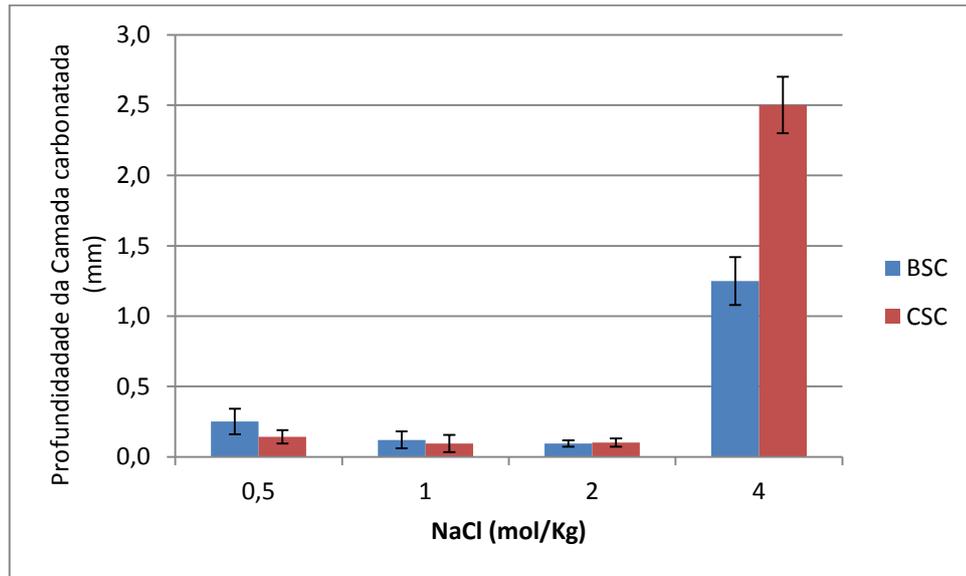
das camadas carbonatada e bicarbonatada com a salinidade observada não foi significativa, embora haja uma tendência de aumento na dureza da camada carbonatada com o aumento da salinidade. No entanto, quando comparado o incremento da dureza da camada carbonatada em relação ao núcleo do corpo de prova encontrado por Moraes *et. al.* (2011) para testes de degradação realizados na mesma temperatura (70°C), mesma pressão (15 MPa), mas sem adição de NaCl, o incremento na dureza da camada carbonatada foi menor para o caso de solução salina. Moraes *et. al.* (2011) observou um incremento na dureza da camada carbonatada em média de 128% para o caso de exposição da pasta de cimento em ambos os meios, água saturada com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, para um tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> de 7 dias. Em 56 dias a dureza da camada carbonatada para o meio de água foi de 179,8±13,3 (149% superior à dureza do núcleo do corpo de prova) e para CO<sub>2</sub> de 157,2 ± 7,0 (117% superior à dureza do núcleo do corpo de prova).

#### 5.4.2. Profundidade da Camada Carbonatada

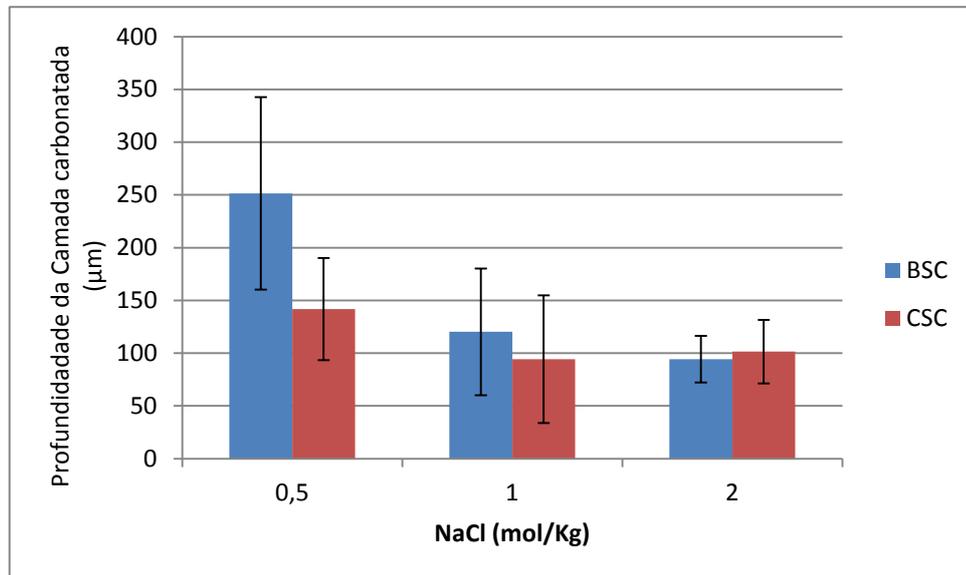
A Figura 5.30 e a Figura 5.31 mostram gráficos das profundidades médias da camada carbonatada para o tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> de 7 e 50 dias, respectivamente.

Para tempo curto de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> (Figura 5.30), 07 dias, e salinidades  $\leq 2$  M a profundidade da camada foi pequena (~100- 250  $\mu$ m), sendo mais espessa para a concentração de NaCl menor (0,5 M) e meio BSC. Este comportamento pode ser explicado com base no fato que a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com a salinidade e pelo baixo coeficiente de atividade química do CO<sub>2</sub> nessas salinidades. Além disso, as diferenças entre os dois meios, BSC e CSC, foi pequena, sendo apenas um pouco maior para o meio de BSC. Comparando-se os resultados em termos de camada degradada para a cura da pasta de cimento com e sem pressão (salinidade de 2 M), observou-se que a cura do cimento sem aplicação de pressão proporciona uma camada alterada quimicamente maior para ambos os meios que a cura com pressão. Para o tempo de exposição de 07 dias da pasta de cimento ao meio contendo CO<sub>2</sub>, as profundidades das camadas carbonatadas encontradas foram da ordem de grandeza das encontradas por Kutchuko *et. al*

(2007) para experimentos realizados por 9 dias a 0,17 M, a 50°C e 30,3 MPa. Porém, para o caso de 4 M, as profundidades das camadas foram muito maiores, cerca de 1,2 mm para meio BSC e 2,5 mm para meio CSC. Contudo, há de salientar que o perfil da profundidade alterada quimicamente para o meio de CSC foi heterogêneo.



a-



b-

Figura 5.30: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes salinidades durante 7 dias. (a) Todas as concentrações de NaCl e (b) NaCl- 0,5M; 1M e 2M em escala ampliada.

As diferenças de comportamento para tempos curtos de reação (07 dias), em termos de profundidade da camada carbonatada, entre as salinidades de 0,5-2 M

para de 4 M pode estar associado com o elevado coeficiente de atividade química ( $\gamma$ ) do  $\text{CO}_2$  para 4 M, que é quase o dobro ( $\gamma=2,6$ ) que a média para as salinidades de 0,5-2 M ( $\gamma=1,35$ ), como mostrado anteriormente na Figura 5.3 para sistema quaternário (com a presença de  $\text{CaCO}_3$  em solução). Salienta-se que Barlet-Goudardt *et al* (2009) encontrou para 02 dias de exposição ao  $\text{CO}_2$  uma camada de apenas 0,2 mm para concentração de NaCl 4 M, a  $90^\circ\text{C}$  e pressão de 28 MPa. A fim de confirmar esse comportamento foi feita uma nova pasta de cimento, outra moldagem de corpos de prova e um novo teste de degradação nas mesmas condições, ou seja, a 4 M,  $70^\circ\text{C}$  e 15 MPa durante 7 dias e os resultados obtidos foram muito similares, como ilustra a Figura 3.32.

Moraes *et. al.* (2011) encontraram uma profundidade de camada de 1,47 mm para exposição durante 07 dias, a  $70^\circ\text{C}$  e 15 MPa, em água saturada com  $\text{CO}_2$  e de 0,70 mm para  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido. Assim, no caso de exposição à água saturada com  $\text{CO}_2$ , a profundidade da camada carbonatada foi maior que para todas as salinidades estudadas considerando a mesma temperatura, mesma pressão e mesmo tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ .

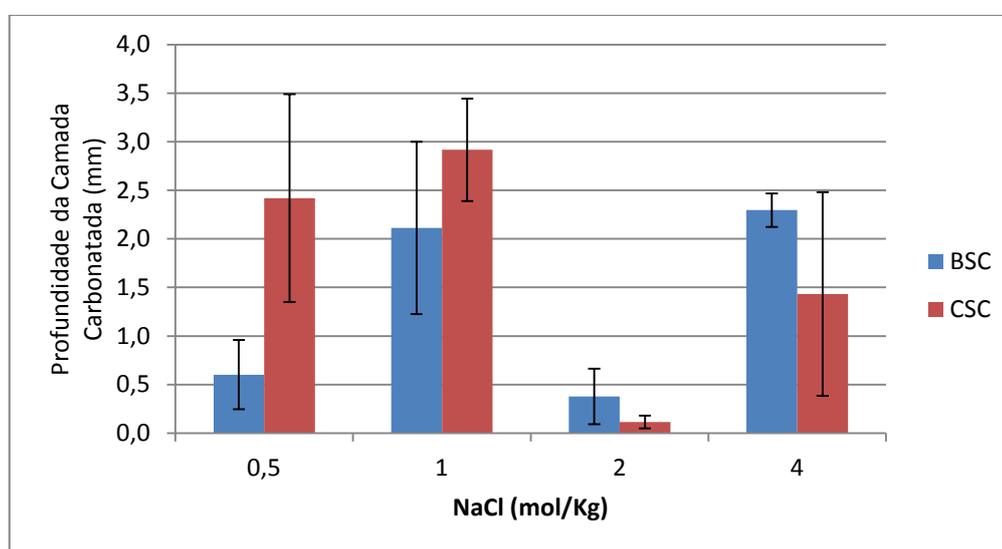


Figura 5.31: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes salinidades durante 50 dias.

Já para o caso de exposição da pasta de cimento ao  $\text{CO}_2$  por 50 dias (Figura 5.31), a profundidade da camada carbonatada foi maior que para 7 dias para todas as salinidades, mas variou muito, desde 0,1 mm em média para a concentração de 2 M e meio CSC até 2,9 mm em média para a concentração 0,5 M e meio BSC.

Observou-se para o meio BSC um aumento na espessura da camada carbonatada em função da salinidade, exceto para a salinidade de 2 M em que a espessura de camada foi a menor de todas as salinidades. Comparando-se com os resultados de exposição da pasta de cimento por 07 dias ao ambiente contendo CO<sub>2</sub>, a profundidade da camada carbonatada para a salinidade de 4 M e tempo de 50 dias não foi superior às demais salinidades.

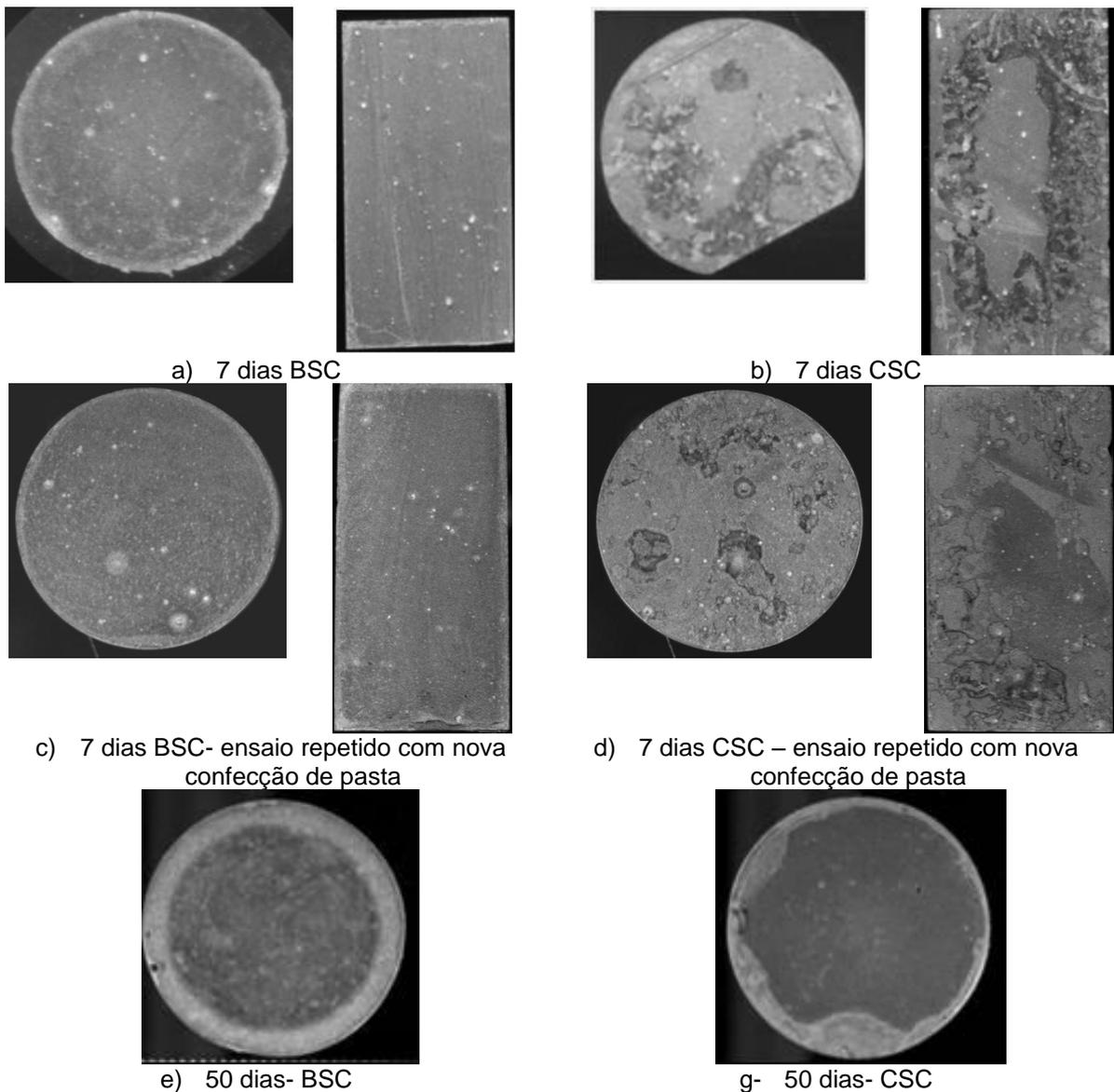


Figura 5.32: Perfis da região alterada quimicamente após exposição aos meio BSC e CSC. Salinidade: 4M.

É importante salientar que trabalhos realizados por Moraes *et al.* (2011) que utilizam a mesma metodologia deste trabalho e mesma temperatura (70°C) e pressão (15 MPa), encontraram uma profundidade média da camada carbonatada

superior (5,45 mm em média) para o caso de exposição do cimento somente à água saturada com CO<sub>2</sub>, em que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é maior que em solução salina, de 3,33 mm para exposição ao CO<sub>2</sub> úmido por 56 dias a mesma temperatura de 70°C e pressão de 15 MPa utilizadas neste trabalho, porém sem a presença de NaCl. Já Kutcho *et al.* (2007, 2008) encontraram uma camada de aproximadamente 0,6 mm para exposição do cimento Classe H à solução salina (1% de NaCl), por 61 dias. Duguid e Scherer (2009) encontraram uma profundidade de camada próximo de 3 mm para condições de 0,5 M de NaCl a 50°C e pressão atmosférica. Contudo, é importante salientar que o procedimento experimental utilizado por estes últimos autores diferiu do deste trabalho em termos de temperatura, pressão, cura do cimento e relação de volume de solução para volume de amostra.

Para o caso da concentração de 2 M de NaCl (Figura 5.33), não se observou diferenças grandes nas profundidades de camadas carbonatadas em função do tempo. Para esta salinidade, o coeficiente de difusividade para o CO<sub>2</sub> na pasta de cimento, calculado com base na solução aproximada da segunda lei de Fick, ficou em torno de 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s, o que se encontra dentro da faixa de coeficientes de difusividade para o CO<sub>2</sub> reportados na literatura (Barlet-Goudart *et al.*, 2006; Duguid, 2007, Duguid e Scherer, 2010; Kutcho *et al.*, 2007 e 2008; Laudet *et al.*, 2011, Moraes, 2012), que variam de 10<sup>-11</sup> a 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s conforme as condições experimentais (Ver Tabela 3.10).

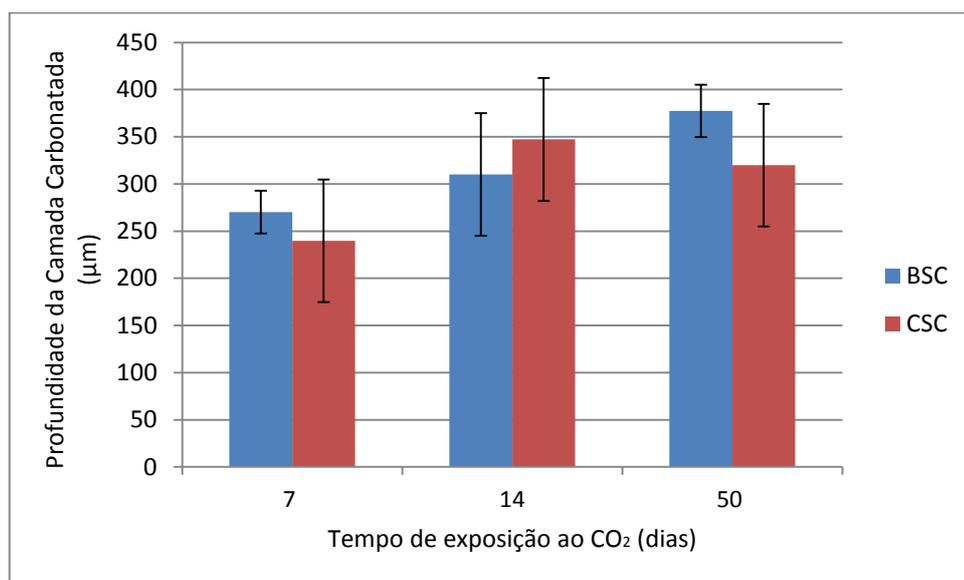


Figura 5.33: Profundidade da camada carbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para a concentração de 2M em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>.

A diversidade de resultados em termos de profundidade de camada encontrada na literatura associado com os resultados obtidos neste trabalho indicam que a cinética de degradação da pasta de cimento em função da salinidade e do tempo é complexa, pois envolve muitas variáveis e que a explicação para este comportamento é ainda objeto de investigação. Dentro estas variáveis, a concentração de  $\text{CaCO}_3$  presente na solução tem um papel muito importante, pois influencia diretamente no coeficiente de atividade química do  $\text{CO}_2$ , como ilustra a Figura 5.3.

#### 5.4.3. Profundidade da Camada Bicarbonatada

A profundidade da camada bicarbonatada, de cor alaranjada, foi relativamente homogênea e menor quando comparada com a camada carbonatada, como mostra a Figura 5.34. Salienta-se que as características desta camada são muito semelhantes às obtidas por Kutchko *et al.* (2007, 2008), como mostrado na Figura 3.20. Esta camada esteve presente para todas as concentrações de NaCl.

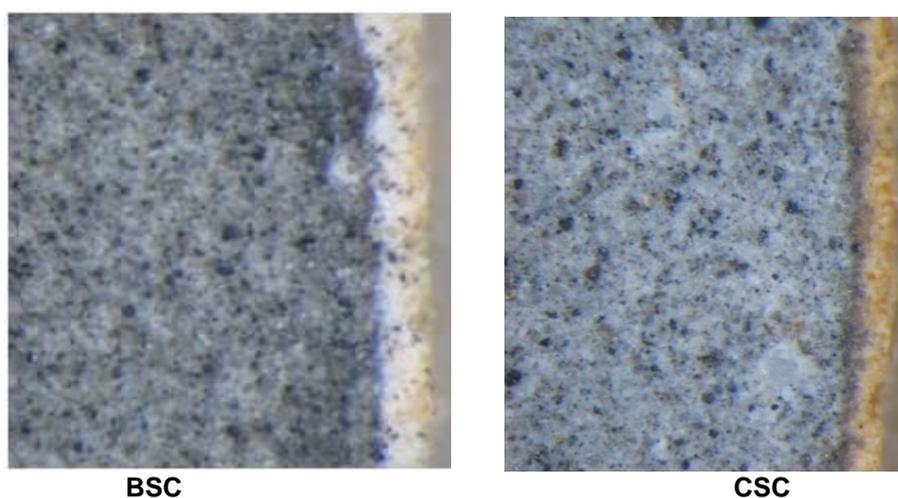


Figura 5.34: Imagem da camada bicarbonatada depois da exposição o cimento a solução de NaCl 1 M saturada com  $\text{CO}_2$  (BSC) e  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido durante 50 dias. Magnificação: 50X.

Kutchko *et al.* (2007, 2008) e Barlet-Goudart *et al.* (2009) também obtiveram uma camada bicarbonatada menor em espessura que a camada carbonatada, enquanto que para Duguid e Scherer (2010) a camada bicarbonatada foi bem maior que a camada carbonatada. Salienta-se que estes últimos autores realizaram experimentos sob fluxo de solução, enquanto que no caso dos primeiros os

experimentos foram realizados sob condições estáticas (sem fluxo), o que pode ter acelerado o processo de dissolução dos carbonatos anteriormente precipitados devido ao fluxo (renovação de fluido).

As Figuras 5.35 e 5.36 mostram gráficos da profundidade média da camada bicarbonatada para tempos de exposição de 07 e 50 dias aos meios contendo  $\text{CO}_2$ , respectivamente, na qual se observa que ocorreu uma tendência de redução na espessura desta camada à medida que aumentou a concentração de NaCl até 2 M. Para a concentração de 4 M ocorreu um aumento na espessura da camada em relação as demais salinidades, o qual é mais evidente para o tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  de 50 dias. A profundidade da camada bicarbonatada foi menor que 0,20 mm para todas as condições experimentais, considerando o tempo maior de exposição ao  $\text{CO}_2$  que foi de 50 dias. Para o caso de curtos tempos de exposição, a espessura média de camada bicarbonatada foi inferior a 0,15 mm.

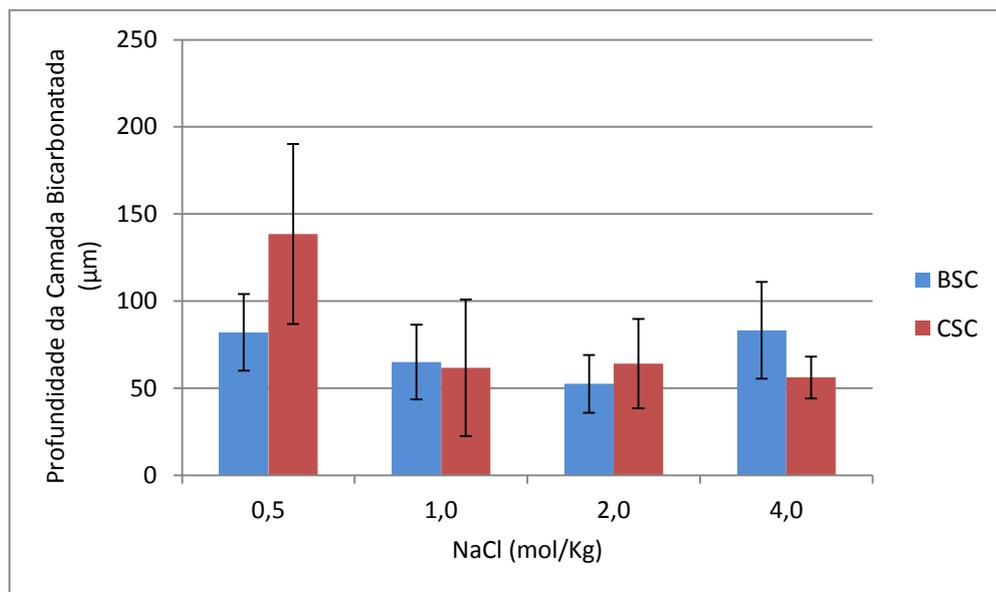


Figura 5.35: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes concentrações de NaCl. Tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ : 7 dias.

A Figura 5.37 mostra a profundidade de camada para a concentração de 2 M em função do tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ , indicando que há uma pequena tendência de aumento dessa camada com o tempo.

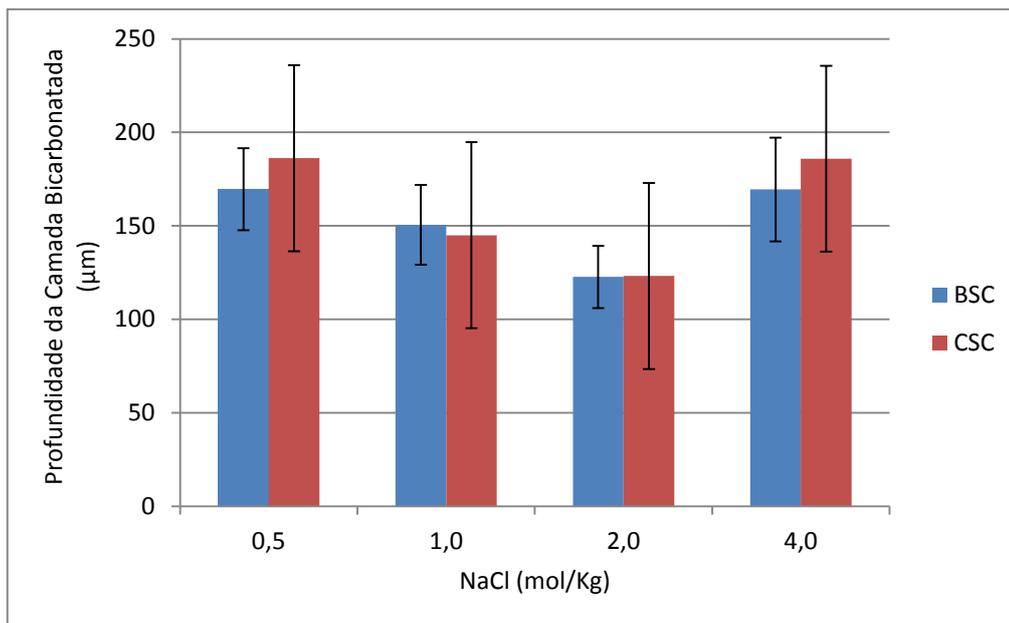


Figura 5.36: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para diferentes concentrações de NaCl. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias.

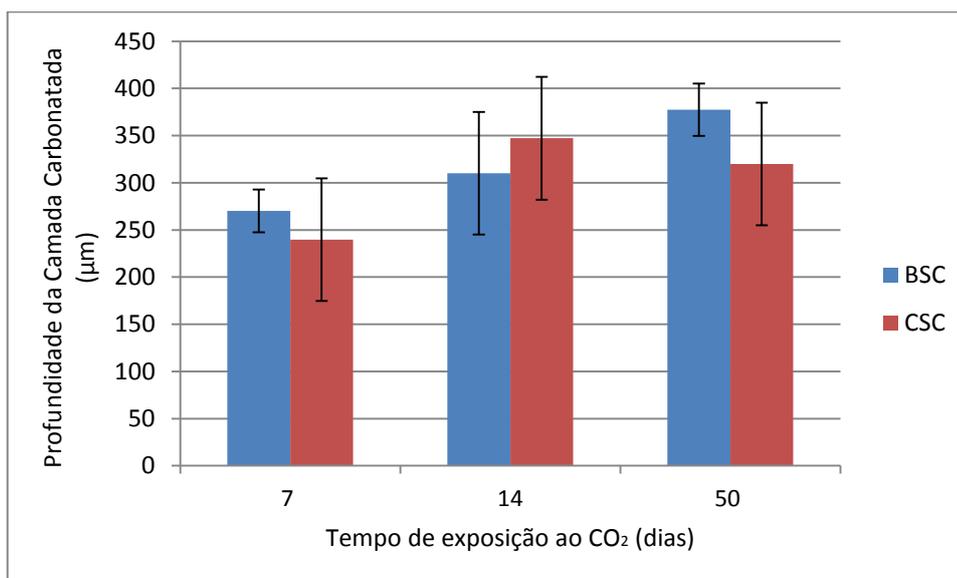


Figura 5.37: Profundidade da camada bicarbonatada nos corpos de prova expostos em BSC e CSC para 2M em função do tempo.

## 5.5. Resistência à Compressão

A Tabela 5.38 mostra os valores da resistência à compressão para todas as amostras de pasta de cimento Classe G estudadas, expostas ou não ao CO<sub>2</sub>. As variações nas resistências dos corpos de prova após exposição ao CO<sub>2</sub> em relação a

corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub> também se encontram na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Resistência à compressão para amostras curadas a pressão atmosférica e sob pressão, antes e após exposição ao CO<sub>2</sub> nos diferentes meios (BSC e CSC).

EXPERIMENTO	SEM REAÇÃO COM O CO <sub>2</sub>	BSC	CSC
<b>CURA DA PASTA DE CIMENTO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA</b>			
0,5 M 50 DIAS	45,40±1,66	36,71±6,12 Δ* = -8,69 = -19%	45,26±2,53 Δ = -0,14 = -0,3%
1 M 50 DIAS	35,25±3,14	35,73±3,66 Δ = +0,48 = + 1,4%	37,44±4,32 Δ = +2,19 = 6%
2 M 50 DIAS	45,86±0,64	48,23±4,26 Δ = + 2,37 = + 5%	48,77±1,66 Δ = +2,91 = 6%
4 M 50 DIAS	42,07±1,81	41,48±1,47 Δ = - 0,59 = -1,4%	54,90±4,49 Δ = + 12,83 = + 30,5%
<b>MÉDIA</b>	<b>42,15±1,81</b>	<b>40,54±3,88</b> Δ = - 1,61 = -3,8%	<b>46,59±3,25</b> Δ = + 4,44 = + 10,5%
2 M 07 DIAS	37,21±8,94	33,47±0,81 Δ = - 3,74 = -10,1%	41,07±3,29 Δ = + 3,86 = + 10,4%
2 M 14 DIAS	36,45±0,00	30,56±6,13 Δ = - 5,89 = -16,2%	42,56±4,28 Δ = + 6,11 = + 16,8%
2 M 50 DIAS	45,86±0,64	48,23±4,26 Δ = + 2,37 = + 5%	48,77±1,66 Δ = +2,91 = +6%
<b>CURA DO CIMENTO COM PRESSÃO (6 MPa)</b>			
0,5 M 7 DIAS	52,30±2,53	43,71±3,07 Δ = -8,59 = -16,4%	51,64±4,06 Δ = -0,66 = -1,3%
1 M 7 DIAS	50,00±3,39	46,43±1,23 Δ = -3,57 = -7,14%	53,45±0,43 Δ = +3,45 = +7%
2 M 7 DIAS	53,82±0,00	51,39±4,02 Δ = -2,43 = -4,5%	60,63±1,00 Δ = +6,81 = +12,6%
4 M 7 DIAS	50,02±2,13	41,23±1,65 Δ = -8,79 = -17,6%	57,81±5,49 Δ = +7,79 = +15,6%
<b>MÉDIA</b>	<b>51,54±2,68</b>	<b>45,69±2,49</b> Δ = -5,85 = -11,4%	<b>55,88±2,75</b> Δ = +4,34 = +8,4%

\* Δ se refere à diferença na resistência à compressão em relação a pasta de cimento de mesma idade sem ser exposto ao CO<sub>2</sub>.

Conforme Tabela 5.38, considerando a idade de 7 dias, os corpos de prova curados à pressão atmosférica (não expostos ao CO<sub>2</sub>) apresentaram uma resistência à compressão média de aproximadamente 37 MPa, enquanto que os curados a 6 MPa de pressão apresentaram uma resistência à compressão média de aproximadamente 52 MPa, ou seja, cerca de 29% superior. Esses valores de resistência à compressão estão de acordo com os obtidos por Barlet-Goudard, 2008;

Moraes, 2012 e Vecchia 2009. Além disso, a cura do cimento a pressão atmosférica proporciona variações de até cerca de 20% na resistência à compressão de corpos de prova, não expostos ao  $\text{CO}_2$ , como observado para pastas de cimento de 50 dias de idade considerando diferentes moldagens. Já a cura do cimento sob pressão proporciona resistências à compressão mais próximas para diferentes moldagens, além de promover um aumento na resistência à compressão devido à redução na porosidade.

A Figura 5.38 mostra o comportamento da resistência à compressão em função da concentração de NaCl em solução, para o tempo de exposição de 7 dias, em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao  $\text{CO}_2$  e a Figura 5.39 para o tempo de de exposição ao  $\text{CO}_2$  de 50 dias.

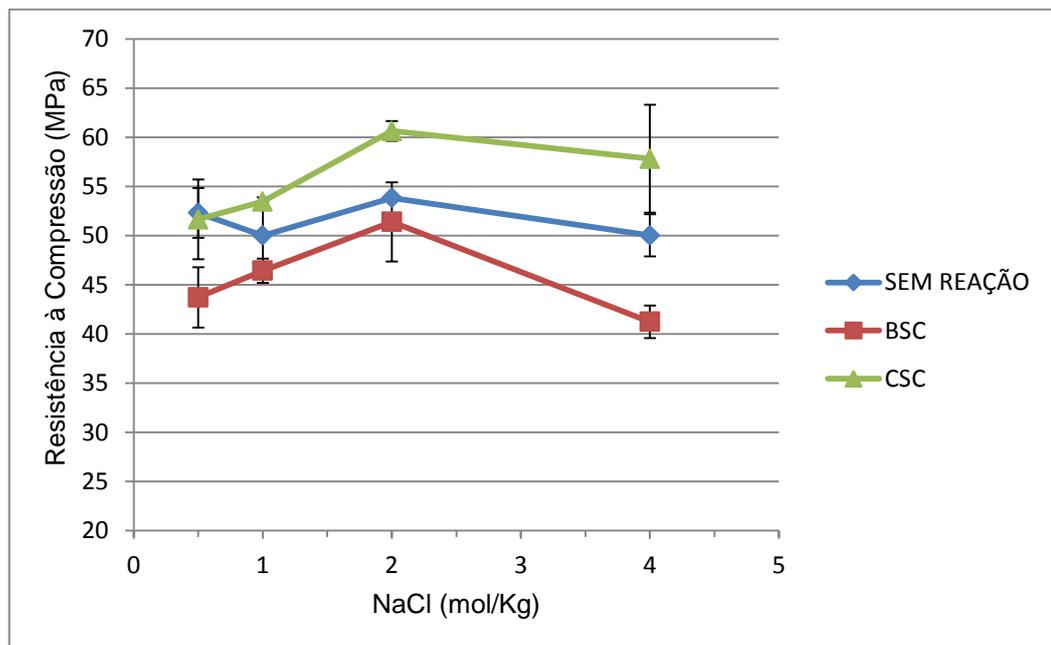


Figura 5.38: Resistência à compressão em função da concentração de NaCl em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao  $\text{CO}_2$ . Tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$ : 7 dias.

Em termos gerais, pode-se observar (Figuras 3.38 e 3.39) uma tendência de aumento na resistência à compressão do cimento após exposição do mesmo ao meio CSC e uma redução na mesma quando exposto ao meio BSC. O aumento da resistência observada para o meio CSC pode estar relacionada com o fechamento mais efetivo dos poros do cimento com cristais de carbonato. Já a redução na resistência para o meio BSC pode ser explicada por este meio proporcionar maior troca iônica, favorecendo também a dissolução dos carbonatos formados.

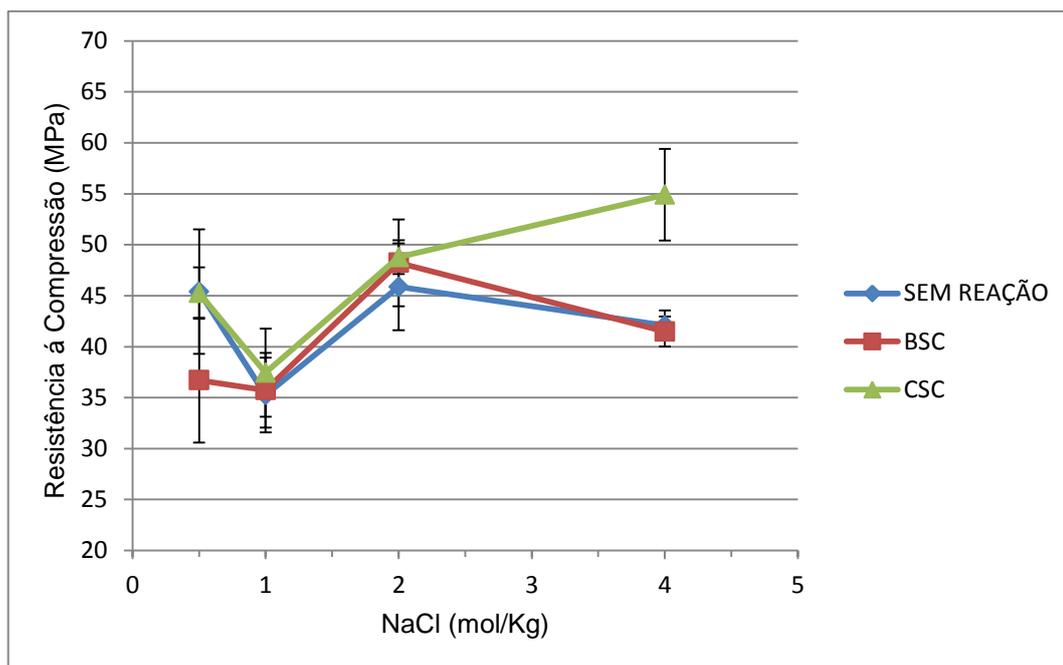


Figura 5.39: Resistência à compressão em função da concentração de NaCl em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub>. Tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>: 50 dias.

Pode-se observar que no caso de exposição do cimento ao meio BSC houve uma redução, cerca de 19%, na resistência à compressão para a mais baixa salinidade (0,5 M). Já para o caso de exposição do cimento ao meio CSC, observou-se um incremento na resistência à compressão mais significativa para a mais alta salinidade (4 M), a qual foi de 30,5% .

A Figura 5.40 mostra o comportamento da resistência à compressão em com o tempo (7, 14 e 50 dias) de exposição do cimento ao CO<sub>2</sub>, para uma concentração de NaCl 2M, em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub> e cuja cura foi realizada a pressão atmosférica. Neste caso, pode-se também observar uma tendência de aumento na resistência à compressão do cimento após exposição do mesmo ao meio CSC e uma redução na mesma quando exposto ao meio BSC para os tempos mais curtos de exposição ao CO<sub>2</sub> (7 e 14 dias), enquanto que para o tempo de 50 dias as resistências são muito próximas.

A Figura 5.41 ilustra o aspecto da fratura sob compressão do cimento Classe G após reação com o CO<sub>2</sub> para NaCl 0,5M e 2M comparados com os obtidos por Vecchia (2009) e Moraes *et al.*, (2011) que utilizaram a mesma metodologia deste trabalho e mesma pressão, porém usaram somente água e CO<sub>2</sub>.

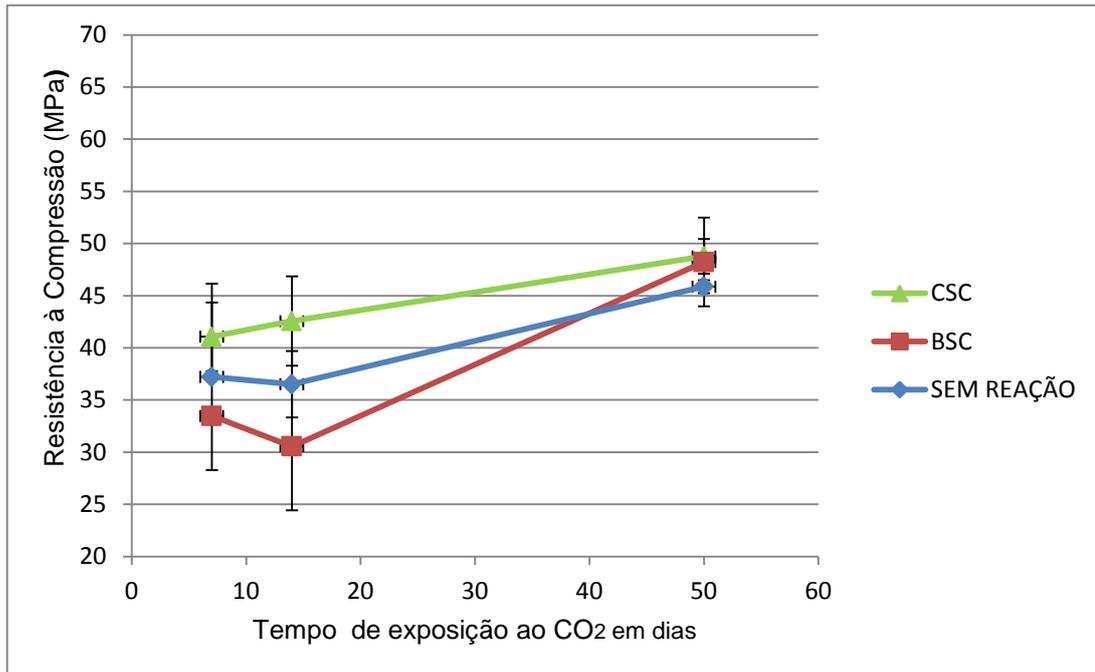


Figura 5.40: Resistência à compressão em função do tempo de exposição ao CO<sub>2</sub> em comparação com os corpos de prova de mesma idade que não foram expostos ao CO<sub>2</sub>. Concentração de NaCl= 2M.

Vecchia (2009) e Moraes *et al.*, (2011) observaram o descolamento da camada de dissolução da portlandita de elevada porosidade que se encontra à frente da camada carbonatada. Neste trabalho não se observou tão evidente a camada de dissolução da portlandita, provavelmente devido aos estágios de degradação não serem tão avançados em função do meio salino não ser tão agressivo quanto à água, e como consequência, o aspecto da fratura sob compressão foi bem distinto do observado em presença de água, não apresentando descolamento de camada. Os corpos de prova submetidos aos meios BSC e CSC durante 07 e 50 dias, apresentaram fraturas sob tensões de compressão com características normais de ruptura de pastas de cimento submetidas a ensaios de resistência à compressão.

Para todas as condições experimentais estudadas neste trabalho, não se observou perda significativa na resistência à compressão devido à exposição à solução salina saturada com CO<sub>2</sub>, como observado por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) para cimento exposto somente em água (sem a presença de NaCl).

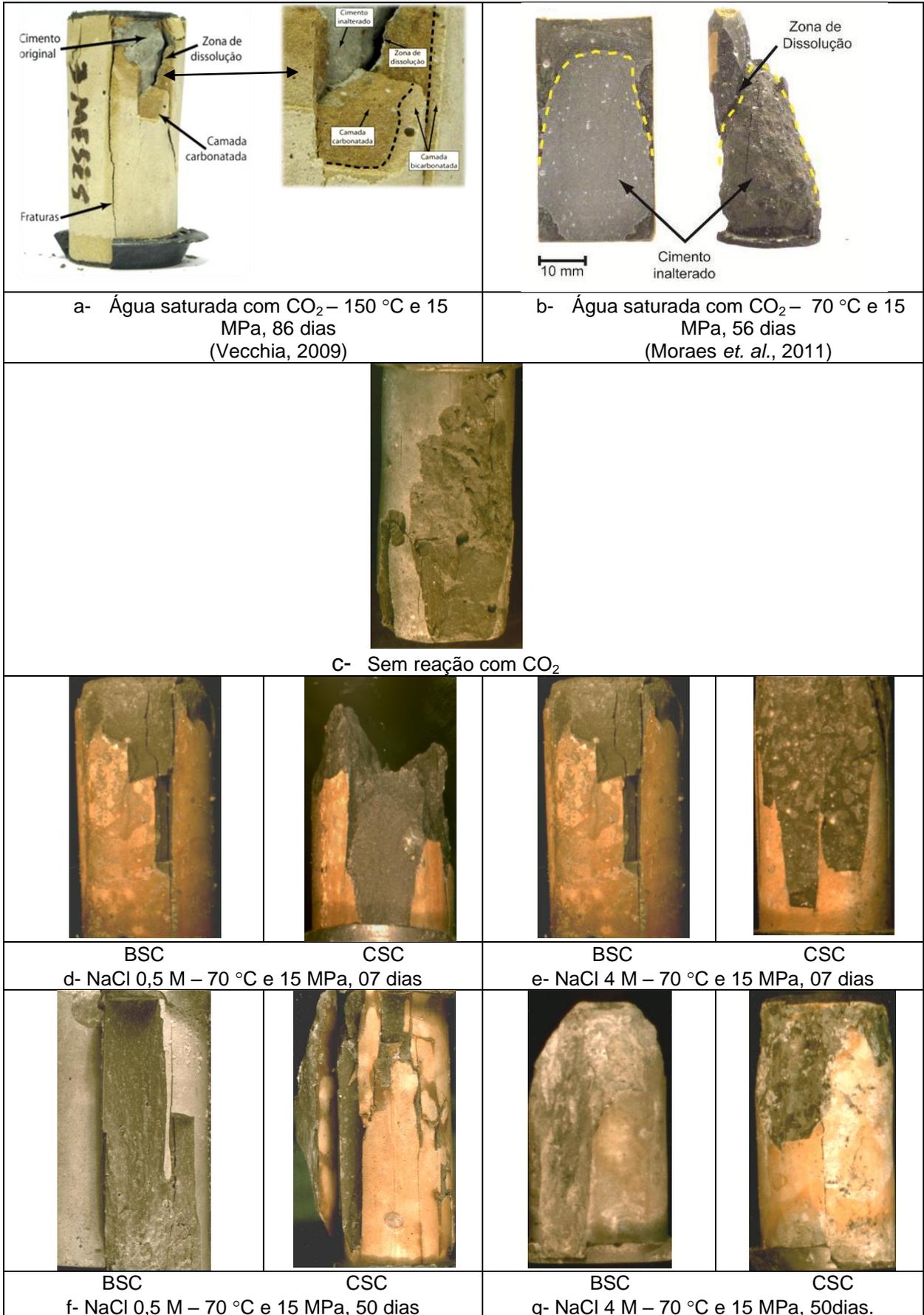


Figura 5.41: Aspecto da fratura sob compressão do cimento Classe G após reação com o CO<sub>2</sub> para NaCl 0,5M e 2M comparados com os obtidos por Vecchia (2009) e Moraes et. al.(2011).

Neste trabalho as perdas na resistência observadas não ultrapassaram 19% (que foi o caso de 0,5 M, 50 dias, BSC), enquanto que Barlet-Gouédard *et. al.* (2007) observaram depois de seis semanas (~42 dias) de exposição do cimento ao CO<sub>2</sub> supercrítico úmido perda na resistência de cerca de 65% para o meio de água saturada com CO<sub>2</sub> de 30% depara o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para uma temperatura de 90°C e pressão de 28 MPa.

Já Moraes *et. al.* (2011) não observaram alteração significativa na resistência à compressão para ambos os meios para o tempo de 7 dias de exposição da pasta de cimento ao CO<sub>2</sub> a 70°C e 15 MPa, ficando em média em 37,47 MPa. Porém, observaram uma queda na resistência à compressão de aproximadamente 13% para o meio de água saturada com CO<sub>2</sub> e 9,5% em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido para ensaios de degradação com duração de 56 dias, sendo que a resitência à compressão passou de 47,74 MPa para 39,65 MPa e 41,38 MPa, respectivamente.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que:

- O mecanismo de degradação do cimento observado envolve a dissolução da portlandita, a precipitação de carbonato de cálcio (carbonatação do cimento) e posterior dissolução desses carbonatos, criando uma camada de elevada porosidade próximo à superfície das amostras (camada bicarbonatada) para ambos os meios (BSC e CSC).

- As profundidades das camadas carbonatada e bicarbonatada alteradas quimicamente devido às reações da pasta de cimento com o meio ácido apresentam uma tendência de diminuição à medida que a salinidade da solução aumenta, o que está provavelmente associado com o fato de que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  em solução diminui à medida que a salinidade aumenta, excetuando-se a concentração de 4M. Neste último caso, observou-se um aumento, especialmente para o tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  de 07 dias, o que pode estar relacionado com a maior atividade química do  $\text{CO}_2$  em meio aquoso.

- A profundidade da camada carbonatada foi bastante variável e alcançou valores de até aproximadamente 2,9 mm em média para baixa concentração de NaCl. Considerando tempo longo de exposição ao  $\text{CO}_2$  (50 dias), a menor profundidade observada foi para a concentração de 2 M e a maior foi para 1 M. Já a camada bicarbonatada foi relativamente homogênea e sua profundidade foi menor que 0,4 mm para todas as condições experimentais.

- O meio salino saturado com  $\text{CO}_2$  é menos agressivo à pasta de cimento Classe G, independente da concentração de NaCl, do que o meio de água saturada com  $\text{CO}_2$ , considerando os tempos de exposição ao  $\text{CO}_2$  e concentrações testadas.

- Os resultados obtidos neste trabalho em termos de profundidade de camada alterada quimicamente (camada carbonata e camada bicarbonatada), indicam que a cinética de degradação da pasta de cimento em função da salinidade e do tempo é complexa, pois envolve muitas variáveis e que a concentração de  $\text{CaCO}_3$  presente na solução tem um papel muito importante, pois influencia diretamente no coeficiente de atividade química do  $\text{CO}_2$ .
- A degradação química sofrida pela pasta de cimento em meio salino não comprometeu sua resistência à compressão, pois para a maioria dos casos até observou-se o contrário, um pequeno aumento na mesma, o que pode estar associado com a precipitação de carbonatos nos poros do cimento causando seu fechamento. Um decréscimo na resistência (cerca de 20%) somente foi observado para a mais baixa salinidade (0,5 M) e solução saturada com  $\text{CO}_2$  e para o maior tempo de exposição ao  $\text{CO}_2$  (50 dias).

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aplicar metodologia estatística para melhor mapeamento da variabilidade e possíveis desvios dos resultados a fim de compreender a dependência da degradação da pasta de cimento com a salinidade da solução;
- Simular condições mais severas de exposição dos corpos de prova de pasta de cimento Classe G ao CO<sub>2</sub>, alterando pressão, temperatura, meio (estático e dinâmico) e tempo (usando períodos mais longos, superiores há 01 ano);
- Verificar efeitos da interação do CO<sub>2</sub> com a formação rochosa e com o aço carbono do tubo de revestimento de pços em solução salina e suas influências na degradação da pasta de cimento;
- Aprofundar o estudo da correlação entre a morfologia dos cristais precipitados com a salinidade e o meio.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM – **Associação Brasileira do Carvão Mineral**. Notícias/Geologia/Mineração. Disponível em: [www.carvaomineral.com.br](http://www.carvaomineral.com.br), Última data de acesso: novembro de 2010.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. NBR 9831, Revisão 2008. Cimentação de Poços Petrolíferos e de Gás. Disponível em: [www.abntcatalogo.com.br](http://www.abntcatalogo.com.br). Última data de acesso: novembro de 2010.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. NBR 5739 – Ensaio de compressão em corpos de prova cilíndricos. Revisão 2004. Disponível em: [www.abntcatalogo.com.br](http://www.abntcatalogo.com.br). Última data de acesso: Maio de 2011.

API- **American Petroleum Institute**. Specification for Cements and Materials for Well Cementing: Specification. API SPEC 10A. Washington, 2002. 45 p.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Relatório de dados de produção de petróleo e gás. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/petro/desenvolvimento\\_dados.asp](http://www.anp.gov.br/petro/desenvolvimento_dados.asp). Última data de acesso: julho de 2009.

AYRES, R.U. e WEAVER, P.M. **Eco-Restructuring: Implications for Sustainable Development**. United Nations University Press, Tokyo, 1998, p. 417.

BACHU, S: Sequestration of CO<sub>2</sub> in Geological Media: Criteria and Approach 101 for Site Selection in Response to Climate Change, **Energy Covers Mgmt.**, Vol. 41, p. 953, 2000.

BACHU, S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. **Energy Conversation and Management**, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

BACHU, S.; ADANS, J.J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. **Energy Conversation and Management**, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

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

BEN - **Balanço Energético Nacional**. Resultados Preliminares, 2007. Disponível em: [ben.epe.gov.br/2007](http://ben.epe.gov.br/2007). Última data de acesso: Março de 2010.

BAKLID, A., Korbol, R. and Owren, G. Sleipner Vest CO<sub>2</sub> Disposal, CO<sub>2</sub> Injection into a Shallow Underground Aquifer. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, no. 36600, Denver, USA, 6-9 Oct, 1996.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change**: Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO<sub>2</sub> geological storage: CO<sub>2</sub> – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, v. 3, 206-216, 2009.

BRADLEY, R.T. Carbon Dioxide Injection System Brings New Life to Old Fields. **The American Gas Reporter**, (44), 2001.

BENGE, G. Improving wellbore seal integrity in CO<sub>2</sub> injection wells. **Energy Procedia**, Volume 1, Issue 1, p. 3523-3529, 2009.

BLUCHEL, K. G. A Fraude do Efeito Estufa. Aquecimento Global, Mudança Climática: Os Fatos. Editora PHIL, 316 p, 2008.

CAILLY, B.; Le Thiez, P.; Egermann, P.; Audibert, A.; Vidal-Gilbert, S; Longaygue, X. Geological Storage of CO<sub>2</sub>: A State-of-the-Art of injection Technologies. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 517-525, 2005.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. p. 75-85, 2007.

COSTA, I. V. L. **Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO<sub>2</sub> no Setor Petróleo no Brasil**. COPPE/UFRJ, Dissertação de Mestrado, 2009.

CROW, W.; WILLIAMS, B.; CAREY, J.W; CELIA, M.; GASDA, S. **Wellbore integrity analysis of a natural CO<sub>2</sub> producer**. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Volume 4, Issue 2, p 186-197, 2010.

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

DAVISON, J., FREUND, P. e SMITH, A.: **Putting Carbon Back in the Ground**, published by IEA Greenhouse Gas R & D Programme, Cheltenham,U.K., ISBN 1 89837328, 2001.

DINO, R. A importância dos aquíferos salinos para o Sequestro de Carbono no Brasil. Apresentação no **II Seminário Brasileiro sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas**. Maceió, Brasil, 2008.

DOE- **Department of Energy- EUA. Ground Water Protection Council**. Annual Meeting – San Antonio – Texas – USA,– Regional Carbon Sequestration Partnerships, 2007.

DUAN, Z. , LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H<sub>2</sub>O– CO<sub>2</sub>– NaCl–CaCO<sub>3</sub> system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 72 (20): 5128-5145, 2008.

DUGUID, A., RADONJIC, M., CELIA, M. **The Effect of CO<sub>2</sub> Sequestration on Oil Well Cements**. Doctor Thesis. Department of Civil and Engineering. Princeton University, 2007.

DUGUID, A. An Estimate Of The Time To Degrade The Cement Sereath In a Well Exposed To Carbonated Brine. **Energy Procedia**. v.1, p. 3181 – 3188, 2009.

DUGUID, A., SCHERER, G. Degradation of Oilwell Cement Due to Exposure to Carbonated Brine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 546 – 560, 2010.

EIA: **US Energy Information Administration**. Disponível em: <http://www.eia.gov>.  
Última data de acesso: maio de 2012.

ENICK, R..M, Klara S.M. CO<sub>2</sub> Solubility in water and brine under reservoir conditions. **Chem Eng Commun**. 90, p. 23–33, 1990.

EPRI: **Enhanced Oil Recovery Scoping Study**. Palo Alto, Califórnia. TR 11386, 1999.

ESPARTA, R.: **O Mercado de Créditos de Carbono**, AHK – Câmara do Comércio e Indústria Brasil-Alemanha, Grupo de Intercâmbio de Experiências em Meio Ambiente – GIE, São Paulo, 4 de abril de 2007.

FABBRI, G. Dissertação de Mestrado: **“Estudo da Degradação de Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade”**. Universidade Federal de Ouro Preto – MG, 2009.

FREITAS, J. J., Validação de uma metodologia de ensaio de resistência ao cisalhamento para avaliação da aderência de interfaces revestimento metálico-bainha de cimento aplicada a poços de petróleo, 2007, **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil, Natal, 2007.

GALE, J. **“CO<sub>2</sub> Storage and Sink Enhancements”**. Greenhouse Gas Control Technologies, Volume II. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2001.

GASDA, S. E; Bachu, S; Celia, M. A. Spatial Characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**. v. 46, p. 707-720, 2004.

GASPAR, A.T.F.S., SUSLICK, S.B., FERREIRA, D.F., LIMA, G.A.C.: **Enhanced Oil Recovery With CO<sub>2</sub> Sequestration: A Feasibility Study Of A Brazilian Mature Oilfield**, anais de programação de 2005 SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, (CDROM), Galveston, Texas, U.S.A., 7-9 março, 2005.

**-Geochemical Model..** The Duan Group. Disponível em: <http://www.geochem-model.org> . Última data de acesso: Dezembro, 2010.

GHF- **GLOBAL HUMANITARIAN FORUM**. Disponível em: [www.ghf-ge.org](http://www.ghf-ge.org). Última data de acesso: Abril de 2009.

**Gigaton Throwdown**. Disponível em: <http://www.gigatonthrowdown.org>. Última data de acesso: Maio de 2012.

GISS- **Goddard Institute for Space Studies**, 2005. Disponível em [www.giss.nasa.gov](http://www.giss.nasa.gov). Última data de acesso: Maio de 2012.

HERZOG, G., e GOLOMB, D. **Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use**. Encyclopedia of Energy, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 2004.

HOUGHTON, R.A, K.T. Lawrence, J.L. Hackler, and S. Brown. The Spatial Distribution of Forest Biomass in the Brazilian Amazon: A Comparison of Estimates. **Global Change Biology**, v. 7, p. 731-746, 2001.

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

HUSTAD, C.W., e BJONNES, G.: **The Norwegian CO<sub>2</sub> Infrastructure Initiative: The Economics and Socio-Economics of using CO<sub>2</sub> for Enhanced Oil Recovery in the North Sea Basin**. Third Dixy Lee ray memorial Symposium, International Conferences on Global Carbon management and Sequestration Technologies and Life Cycle analysis, 2000.

IEA (International Energy Agency): **CO<sub>2</sub> Emissions from Fossil Fuel Combustion, 1971-2002** (2004 Edition), 2004.

IEA (International Energy Agency) Greenhouse Gas R&D Programme and BP with the support of EPRI. **Report On Well Bore Integrity Workshop**. Houston, Texas, USA, April, 2005.

IEA (International Energy Agency). **IEA Statistics**. Disponível em: <http://www.iea.org>. Última data de acesso: Dezembro de 2009.

IPCC, 2005: **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. 104 Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Metz, B., O. Davidson, H. C. Conick, M. Loss, e L.A. Meyer (eds). Cambridge Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442p.

IPCC, 2007. **Annual Report, 2007**. Disponível em: [www.ipcc.org](http://www.ipcc.org). Última data de acesso: Maio de 2011.

IBP – **Instituto Brasileiro do Petróleo**. Manual: Cimentação de Poços de Petróleo. Disponível em: [www.ibp.org.br](http://www.ibp.org.br). Última data de acesso: Dezembro de 2009.

**IMC - Instituto Mundial do Carvão. Report: Carbon, Capture & Storage.**  
Disponível em: [www.wordcoal.org](http://www.wordcoal.org). Última data de acesso: Janeiro de 2010.

Jornal O Estado de São Paulo. **Clima: Países são ameaçados pelo aquecimento global.** Página A22, em 12 de julho de 2009.

JUNG, W. M.; KANG, S. H., KIM, W., CHOI, C. K. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. **Chemical Engineering Science**, 55, p. 733-747, 2000.

KETZER, J. M. . **Redução das Emissões de Gases Causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>.** In: Carlos Roberto Sanquetta; Marco Aurélio Busch Ziliotto; Ana Paula Dalla Corte. (Org.). Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global. Curitiba: UFPR - Universidade Federal do Paraná e Instituto Ecoplan, 2006.

KETZER, J. M.: Sixth Annual Conference On Carbon Capture & Sequestration CARBMAP Brazil (PUCRS). **Opportunities for CO<sub>2</sub> Capture and Geological Storage in Brazil: The CARBMAP Project.** Pittsburgh, Pennsylvania, USA. May, 2007.

KETZER, J.M., CAPORALE, G., ROCHA, H., ROCKETT, G. **CARBMAP BRAZIL.** Apresentação feita no Seminário Internacional sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas, Cuiabá- MT, 2006.

KLARA, S. e BYRER, C.: **Carbon Sequestration Through Enhanced Oil Recovery.** Program Facts, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2003, Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/program/Prog053.pdf>. Última data de acesso: Dezembro de 2011.

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Dizombak, D. Thaulow, N. Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 42, p. 6237–6242, 2008.

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

LAUDET, J.B.; , GARNIER, A.; NEUVILLE, N.; LE GUEN, Y.; FOURMAINTRAUX, D.; RAFAI, N.; BURLION, N.; SHAO, J. The Behavior of Oil Well Cement at Downhole CO<sub>2</sub> Storage Conditions: Static and Dynamic Laboratory Experiments. **Energy Procedia**, V. 4, 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.

LE SAOÛT, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures Part I: Class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research**. v. 36, p. 71– 78, 2006.

LI, Z.; DONG, M.; LI, S.; HUANG, S. CO<sub>2</sub> sequestration in depleted oil and gas reservoirs-caprock characterization and storage capacity. **Energy Conversation and Management**, v.47,11-12, p. 1372-1382, 2006.

Li D.D. and Duan Z.H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar a nd from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**. 244 (3-4), p. 730-75, 2007.

LYNAS, M., **Seis Graus – O aquecimento global e o que você pode fazer para evitar uma catástrofe**. Editora Jorge Zahar. Rio de Janeiro, 291 p. 2009.

MACHADO, C. **Centro de Excelência em Armazenamento de Carbono-CEPAC/PUCRS**. Comunicação Pessoal, 2008.

MME- **Ministério das Minas e Energia, 2007**. Diponível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br). Última data de acesso: Novembro de 2011.

MERKEL, B. J.; Planer-Friedrich, B.; Nordstrom, D. K. **Groundwater Geochemitry A Pratical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems**. New York, Springer, 2002. 200p.

MORAES, M.; Vecchia, F.D, Hastenpflug, D.; Costa, E.M. **Integridade do Cimento Classe G em Condições de Armazenamento Geológico de Carbono**. I Congresso Brasileiro sobre CO<sub>2</sub> na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, p. 1-2, 2011.

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.

NELSON, E.B. Well Cementing. Houston: Schlumberger Educational Services,1990, 487p.

PACALA, S. E SOCOLOW, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the next 50 years with current technologies. **Science**, V.305, 968-972, 2004.

POINT CARBON. **Point Carbon OTC Price Assesment**. EUA. Disponível em: [www.pointcarbon.com](http://www.pointcarbon.com), última data de acesso: maior de 2012.

RAVAGNANI, A. T. G., **Modelagem Tecno-econômica de Seqüestro de CO<sub>2</sub> considerando Injeção em Campos Maduros**. Tese de Doutorado - Unicamp. Campinas, 2007.

RIMMELÉ, G. Barlet-Gouédard, V., Olivier Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1038–1048, 2008.

SANTRA, A. and SWEATAMAN, R. Understanding the Long-Term Chemical and Mechanical Integrity of Cement in a CCS Environment. **Energy Procedia**, V. 4, 5243–5250, 2011.

SASKATCHEWAN LABOUR. **Annual Report 2001-2002**. Govern of Canadá, Disponível em: [www.sasklabourrelationsboard.com](http://www.sasklabourrelationsboard.com). Última data de acesso: março de 2010.

SCHLUMBERGER. **Executive Presentations - Report 2008**. Disponível em [www.slb.com](http://www.slb.com). Última data de acesso: abril de 2010.

SEIERSTEN, M. Institute for Energy Technology in Norway: Material Selection for Separation, Transportation and Disposal of CO<sub>2</sub>. **NACE International**, no. 01042, 2001.

SHECAIRA, F. **Injeção de CO<sub>2</sub> Rejuvenesce Campos da Bacia do Recôncavo**. Conexão PRAVAP, 13:1-3, 2004.

SHELL. **Enviroment Society, 2006**. Disponível em: [www.shell.com](http://www.shell.com). Última data de acesso: Abril de 2008.

SPYCHER, N. CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O Mixtures in the Geological Sequestration of CO<sub>2</sub>. Assesment and Calculation of Mutual Solubilities from 12 to 100 ° C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol 67, N° 16, pp 3015-3031, 2003.

SPAN, R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. **J Phys Chem Ref Data**, 25:1509–96, 1996.

TANS, P. e KEELING, R. **Trends in Carbon Dioxide**. Disponível em: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends). Última data de acesso: Maio de 2012.

TAVARES, L.M., **Estudo da Degradação por CO<sub>2</sub> Supercrítico de Pasta de Cimento Portland e suas Interfaces em Poços de Petróleo**. Tese de Doutorado do PGETEMA da PUCRS. Porto Alegre, outubro de 2010.

THOMAS, J.E. (Organizador), **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora 107, Interciência & PETROBRAS, 2ª edição. Rio de Janeiro, 2004.

VAN DER MEER, L.G.H. The Conditions Limiting CO<sub>2</sub> Storage in Aquifers. **Energy Convers. Mgmt.**, Vol. 34. Nº 9-11, p.959, 1993.

VECCHIA, F. D. Dissertação de Mestrado: **Avaliação da Degradação por Co<sub>2</sub> Supercrítico da Pasta de Cimento Empregada em Poços de Petróleo**. PUCRS, março de 2009.

WALLACE, D., Capture and storage of CO<sub>2</sub>: What needs to be done. (2000). Disponível em: <http://www.earthscope.org/r1/iea05/iea05.html>. Última data de acesso: Maio de 2011.

WALDIE, K.: **Carbon Sequestration: Defining the Future of Geological CO<sub>2</sub> Sequestration**. Combustion News. Disponível em <http://igiturarchive.library.uu.nl/chem/2006-1201-213636/Damen%20Technical%20Lessons.pdf>. última data de acesso: Maio de 2010.

WILDENBORG, T., LOKHORT, A. Introduction on CO<sub>2</sub> Geological Storage Classification of Storage Options. **Oil and Gas Science and Technology**, Vol 60 – Nº 3, p. 513-515, 2005.

WITTIG, P. **ONU, 2010. CQNUMC**. Convenção Quadro Sobre Mudanças Climáticas. Disponível em: <http://unfccc.int/2860.php>. Data de acesso dezembro de 2010.