



CARBONATAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS PETROLÍFERAS MODIFICADAS COM
POLÍMERO ESTIRENO BUTADIENO, SÍLICA CRISTALINA E SÍLICA ATIVA

Jonathan Dias Nascimento

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Camila Aparecida Abelha Rocha

Rio de Janeiro
Março de 2019

CARBONATAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS PETROLÍFERAS MODIFICADAS COM
POLÍMERO ESTIRENO BUTADIENO, SÍLICA CRISTALINA E SÍLICA ATIVA

Jonathan Dias Nascimento

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof^a. Camila Aparecida Abelha Rocha, D.Sc.

Prof^a. Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado Balthar, D.Sc.

Dr^a Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ- BRASIL

MARÇO DE 2019

Nascimento, Jonathan Dias

Carbonatação de Pastas cimentícias Petrolíferas Modificadas com Polímero Estireno Butadieno, Sílica Cristalina e Sílica Ativa./ Jonathan Dias Nascimento. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019. XXI, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Camila Aparecida Abelha Rocha

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 122-127.

1. Poço de Petróleo. 2. Pasta cimentícia. 3. Gás carbônico
3. Carbonatação. 6. Sílica Ativa. 7. Látex SBR. 8. Sílica Cristalina.
I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Pedro Paulo e Gentileza, e aos meus irmãos Cléber, Marcos Paulo e Willian que sempre me estimularam a estudar e superar meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras pelo investimento e disponibilização de horas para a realização e conclusão do curso de mestrado.

Ao Willisses Meneses, meu gerente à época que me ofereceu a possibilidade de realizar o curso do Mestrado.

Ao orientador Romildo Toledo pela orientação durante todo o processo de dissertação de mestrado.

À orientadora Camila Abelha pela orientação, paciência, pré-disposição e humildade durante todo o processo de dissertação de mestrado. É uma ótima pessoa e profissional.

Ao Diego Brasil, Marcelo Sledz, Rafael Sanfelice, Rodrigo Chuvas, Thiago Piedade e Gilson Campos, da Petrobras, pela colaboração técnica.

À Cristina Aiex, Cristiane Richard, Jeferson Leite, José Marcelo Rocha e Gabriella de Medeiros, do Cenpes, também pela colaboração técnica.

Ao Júlio César, da UFRN, também pela colaboração Técnica.

Ao Flávio Gomes, Paulo Roberto e ao Robert Lucian, do Cenpes, pelo suporte na realização dos ensaios laboratoriais com pasta cimentícia.

Ao Hugo Aguiar, da Lafarge, pelo fornecimento dos cimentos utilizados nessa pesquisa.

À Dayse Petersen da Schlumberger pelo fornecimento dos aditivos químicos utilizados nessa pesquisa e disponibilização de equipamentos para realização de ensaios com as pastas cimentícias.

À Laís Aguiar, ao Bernardo e à Rhaiza também da Schlumberger pela colaboração na otimização das pastas cimentícias.

À Bruna Luiza e Adailton que auxiliaram a realização das campanhas de carbonatação na COPPE.

Ao Alessandro e à Rosângela que auxiliaram na realização dos ensaios de resistência mecânica e análise térmica.

Ao Valdecir, Priscila, Fabiano e ao Anderson, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pelos ensaios de DRX e Petrografia.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARBONATAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS PETROLÍFERAS MODIFICADAS COM
POLÍMERO ESTIRENO BUTADIENO, SÍLICA CRISTALINA E SÍLICA ATIVA

Jonathan Dias Nascimento

Março/2019

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Camila Aparecida Abelha Rocha

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da exposição de pastas cimentícias com cimento Portland classe G ao dióxido de carbono (CO_2) saturado em água. Foram selecionados quatro sistemas diferentes de pastas com água total / material sólido (a_t/m_s) de $0,33 \pm 0,01$ e massa específica de $1,98 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$. O primeiro sistema cimentício foi uma pasta de referência comumente usada para a cimentação de poços (PR). Os outros sistemas foram obtidos por meio da modificação da pasta de referência com a substituição parcial do cimento pelo látex de copolímero de estireno-butadieno (PR+L), sílica ativa (PR+SA) e sílica cristalina (PR+S). As pastas foram otimizadas de forma a atender aos requisitos reológicos, físicos e mecânicos para a cimentação de campos petrolíferos. A otimização foi realizada por meio de ensaios de consistometria, reologia, fluido livre, filtrado, sedimentação estática, resistência indireta à compressão pelo método ultrassônico e impedância acústica. Após 14 dias de cura sob $65 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura e 55 MPa de pressão, as pastas cimentícias foram submetidas ao CO_2 dissolvido em água em câmaras de carbonatação por 30, 60 e 90 dias na temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 21 MPa. A carbonatação em função do tempo de exposição das pastas cimentícias ao CO_2 foi analisada por meio de análise termogravimétrica, difratometria de raios-x, microscopia ótica e gasometria de CO_2 , porosidade total, permeabilidade a gás, resistência à compressão uniaxial e resistência tração por compressão diametral. Também foi avaliado o perfil de carbonatação ao longo do diâmetro das amostras cilíndricas por meio dos ensaios de análise termogravimétrica. A partir dos resultados obtidos, observou-se que a redução da quantidade de material passível de carbonatação nas pastas cimentícias não foi suficiente para evitar a carbonatação. A porosidade e permeabilidade ao CO_2 e o arranjo microestrutural são fatores determinantes para o avanço da carbonatação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CARBONATION OF OILWELL CEMENT SLURRIES MODIFIED WITH STYRENE
BUTADIENE RUBBER, SILICA FUME AND CRYSTALLINE SILICA

Jonathan Dias Nascimento

March/2019

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho
Camila Aparecida Abelha Rocha

Department: Civil Engineering

This work aimed to study the effect of the exposition of Portland class G cement slurries, intended to oil wells, to carbon dioxide (CO₂) in water-saturation. Four different systems of slurry with total water/ solid material (w_t/s_m) of 0.33 ± 0.01 density of 1.98 ± 0.06 g/cm³ were selected. The first cementitious system was a reference Portland class G cement slurry commonly used for the cementation of wells (PR). The other systems were obtained modifying the reference slurry with the partial cement replacement by styrene-butadiene copolymer latex (PR+L), silica fume (PR+SA) or crystalline silica (PR+S). The slurries were optimized in order to fulfill the rheological, physical and mechanical requirements to the cementation of oilfields. The optimization of the slurries was performed by consistometry, rheology, free fluid, filtrate, static sedimentation, indirect compression strength by the ultrasonic method and acoustic impedance. After 14 days of cure under pressure and temperature (55 MPa and 65 °C, respectively), the cement slurries samples were placed in carbonation chambers and submitted CO₂ environment at 65 °C and 21 MPa pressure, for 30, 60 and 90 days. The carbonation in function of the time of CO₂ exposure was analyzed through thermogravimetric analysis, x-ray diffractometry, optical microscopy, CO₂ gasometry, total porosity, gas permeability, uniaxial compression strength and Brazilian tensile test. The profile carbonation along the diameter of the cylindrical samples was also evaluated by thermogravimetric analysis. From the results obtained, it was observed that reducing the amount of carbonationable material in the cement slurries was not sufficient to avoid carbonation. The porosity and permeability to CO₂ and the microstructural arrangement are determining factors for the advance of carbonation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Estrutura da dissertação	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Propriedades Físicas do CO₂.....	6
2.2 Hidratação do Cimento.....	7
2.3 Carbonatação de pasta cimentícia	8
2.3.1 Equações para extrapolação da profundidade de carbonatação	13
2.3.2 Fatores que influenciam a carbonatação	14
2.4 Materiais Pozolânicos.....	16
2.4.1 Sílica Ativa	18
2.5 Látex SBR.....	19
2.6 Sílica Cristalina 325#	22
3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	24
3.1 Cimento Portland CPP-ARS classe G.....	24
3.2 Cimento Portland CPP-ARS classe G com sílica 325#.....	28
3.2 Aditivos e Adições.....	32
4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Formulação das Pastas cimentícias.....	39
4.2 Propriedades Requeridas das pastas cimentícias	41
4.3 Metodologias.....	42
4.3.1 Preparo das Pastas Cimentícias.....	42
4.3.2 Condicionamento das Pastas Cimentícias.....	43
4.3.3 Cura das Pastas Cimentícias	44
4.3.4 Preparo das amostras (cortes e faceamento).....	46
4.3.5 Métodos de Ensaio para ajuste das Pastas Cimentícias.....	48
4.3.6 Métodos de Ensaio para caracterização das pastas cimentícias após a cura	56
4.3.7 Carbonatação das pastas.....	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1 Formulação das Pastas cimentícias.....	71

5.2 Análise Termogravimétrica	74
5.2.1 Análise Termogravimétrica Global das amostras de referência (0 dias)	74
5.2.2 Análise Termogravimétrica após carbonatação: resposta global	77
5.2.3 Identificação da frente de avanço da carbonatação com o tempo	83
5.2.4 Análise Termogravimétrica Global em duplicata	91
5.3 Difratomia de Raios-X	95
5.3.1 Difratomia de Raios-X das amostras de referência.....	95
5.3.2 Difratomia de Raios-X das amostras atacadas	98
5.4 Determinação de dióxido de carbono (CO₂) por gasometria	103
5.5 Comparação do teor de Carbonato de Cálcio nas diferentes análises	104
5.6 Análise por Microscopia óptica	105
5.6.1 Avanço da frente de Carbonatação	108
5.6.2 Extrapolação da espessura de carbonatação	111
5.7 Ensaios PetroFísicos.....	113
5.8 Ensaios Mecânicos.....	115
5.8.1 Ensaios Mecânicos das amostras sem exposição ao CO ₂	115
5.8.2 Ensaios Mecânicos das amostras após exposição ao CO ₂	116
6 CONCLUSÕES	120
7 SUGESTÕES DE MELHORIAS PARA TRABALHOS FUTUROS	121
8 REFERÊNCIAS	122
9 APÊNDICE	128
9.1 COMPARAÇÃO DA CARBONATAÇÃO DAS PASTAS PR 17PPG, PR+S 17PPG E PR+S 16,5PPG.....	128
9.2 EFEITO DA PRESSÃO NO ENSAIO DE CARBONATAÇÃO	130
9.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO	133
9.4 QUANTIFICAÇÃO DAS ANÁLISES TÉRMICAS REALIZADAS NAS CAMADAS DAS PASTAS CIMENTÍCIAS, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ATAQUE	138
9.5 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Histograma de nº de poços versus %Teor de CO ₂ da Bacia de Campos. Fonte: Almeida <i>et al.</i> (2018).....	2
Figura 2: Histograma de nº de poços versus %Teor de CO ₂ da Bacia de Santos. Fonte: Almeida <i>et al.</i> (2018).....	2
Figura 3: Mapa de Concentração de CO ₂ na margem leste Brasileira. Fonte: Almeida et al. (2018).....	3
Figura 4: Diagrama de fases do CO ₂ . Adaptado de Meer (2005).	6
Figura 5: Diagrama de solubilidade do CO ₂ em água pura em função da temperatura e pressão (Duan e Sun, 2003).	7
Figura 6: Representação esquemática da diminuição do núcleo da pasta cimentícia endurecida durante a carbonatação (Adaptado: PETROBRAS-HALLIBURTON JOINT PROJECT, 2013).	12
Figura 7: Estrutura Química do Látex (Rocha, 2010).	19
Figura 8: Curva de TG/DTG para o látex SBR, Oliveira (2011).	20
Figura 9: Ilustração do envelopamento do polímero durante a hidratação do cimento (VITORINO,2017; adaptado de OHAMA, 1995).	20
Figura 10: Condição de formação de compostos de silicato de cálcio (NELSON e GUILLOT, 2006 APUD Miranda, 2008).	23
Figura 11: Difratoograma de raios X do cimento Portland CPP classe G.	25
Figura 12: Análise térmica do cimento CPP- Classe G ARS.	27
Figura 13: Distribuição Granulométrica do Cimento CPP-G . Massa Passante (%) x Tamanho das Partículas (µm).	27
Figura 14: Difratoograma de raios X do Cimento com sílica 325#.	29
Figura 15: Análise termogravimétrica do cimento com sílica 325#.	31
Figura 16: Distribuição Granulométrica do Cimento com sílica 325#. Massa Passante (%) tamanho das Partículas (µm).	32
Figura 17: Gráfico da distribuição granulométrica por difração a laser do Cimento CPP G, cimento com sílica #325 (“CPP-AT”) e da Sílica Ativa.	36
Figura 18: Análise termogravimétrica da sílica ativa.	37
Figura 19: Programa experimental da análise da carbonatação das pastas cimentícias.	38
Figura 20: Ensaio e Propriedades requeridas para as pastas cimentícias.	41

Figura 21: Exemplo de Misturador do tipo utilizado no preparo das pastas Waring Blendor (PROCELAB, 2005).....	43
Figura 22: Consistômetro Atmosférico utilizado no condicionamento das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Petrobras/ CENPES.	43
Figura 23: Moldes cilíndricos 25mm x 50mm utilizados para realizar a cura das pastas cimentícias.....	45
Figura 24: Esquema do corte das amostras para os ensaios de Tração por compressão diametral.....	46
Figura 25: Esquema de corte das amostras para os ensaios de Petrografia, TG/DTG e DRX.	46
Figura 26: Detalhamento das camadas a serem analisadas nos ensaios de TG/DTG após o desbastamento do corpo de prova.....	47
Figura 27: Esquema do desbastamento do corpo de prova - Drehen(Verfahren).....	48
Figura 28: Fotografia do ensaio de desbastamento realizado na COPPE (a) corpo de prova no início do desbaste (b) camada CN do corpo de prova após o desbastamento das camadas CS e CI.....	48
Figura 29: Viscosímetro utilizado no ajuste das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Schlumberger.	49
Figura 30: Consistômetro Pressurizado utilizado no condicionamento das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Petrobras/ CENPES.	51
Figura 31: Célula rotativa utilizada no consistômetro (PROCELAB, 2005).....	51
Figura 32: Proveta utiliza no ensaio de fluido livre. Foto tirada do laboratório de cimentação da Schlumberger.	52
Figura 33: Exemplo de Filtro Prensa BTAP (PROCELAB, 2005).....	53
Figura 34: Exemplo de Tubo decantador bipartido utilizado no ajuste das pastas (PROCELAB, 2005).....	54
Figura 35: SGSA utilizado no ajuste das pastas. Foto retirada do Laboratório da Schlumberger.	55
Figura 36: Ensaios de caracterização das pastas cimentícias endurecidas.	56
Figura 37: Ilustração de uma curva típica de TG/DTG de pasta cimentícia, seus produtos presentes e pontos para cálculo de perda de água e CO ₂ dos produtos.	57
Figura 38: Relação entre a base não volátil e a base seca (BNV/BS), água livre e massa residual e das pastas cimentícias antes do ataque ácido obtidas pela análise termogravimétrica.	59
Figura 39: Rampa de Aquecimento utilizada nos ensaios térmicos da COPPE/UFRJ.	60

Figura 40: Permeâmetro Utilizado na caracterização da pasta. Foto retirada do laboratório do CENPES.....	64
Figura 41: Configuração do ensaio de compressão axial e deformação do corpo de prova.	65
Figura 42: Configuração do Ensaio Brasileiro. (Fonte: API 2013).	66
Figura 43: Corpos de prova com resina em suas bases e topos, antes de serem submetidas ao ataque ácido.	68
Figura 44: Esquema do corpo de prova com topos e bases selados, sendo submetidos apenas a ataque radial.	68
Figura 45: Desenho esquemático do vaso de Pressão utilizado para a carbonatação das pastas cimentícias.	69
Figura 46: (a) Prateleira da célula de autoclave acomodando os corpos de prova para o ataque ácido (b) Esquema do vaso de pressão saturado com CO ₂ com as amostras.....	69
Figura 47: Autoclave da ICSS com 3 vasos de pressão. Foto retirada da sala de carbonatação do Labest/UFRJ.	70
Figura 48: Curva de Fluxo reológico das pastas a 80°F (26,7°C) de acordo com modelo de Bingham.	72
Figura 49: Curva de Fluxo reológico das pastas a 100°F (37,8°C) de acordo com modelo de Bingham.	72
Figura 50: Análise Térmica Global das pastas cimentícias antes da exposição ao CO ₂	74
Figura 51: Teores dos conteúdos presentes nas pastas antes da exposição ao CO ₂	76
Figura 52: Análise Térmica Global das Pastas cimentícias em função do tempo de exposição ao CO ₂	77
Figura 53: Perda de Massa entre 500°C e 1000°C nos ensaios termogravimétricos realizados na COPPE. (a) PR, (b) PR+L, (C) PR+SA, (d) PR+S.....	78
Figura 54: Perda de Massa entre 500°C e 1000°C nos ensaios termogravimétricos realizados na IPT. (a) PR, (b) PR+L, (C) PR+SA, (d) PR+S.	79
Figura 55: Conteúdos presentes na Pasta PR em função do tempo de carbonatação.....	80
Figura 56: Conteúdos presentes na Pasta PR+SA em função do tempo de carbonatação. .	80
Figura 57: Fases presentes na Pasta PR +S em função do tempo de carbonatação.....	81
Figura 58: Fases presentes na Pasta PR+L em função do tempo de carbonatação.	82
Figura 59: Análise termogravimétrica das camadas da Pasta PR após exposição ao CO ₂ . .	83
Figura 60: Teores nas camadas da Pasta PR em função do tempo de exposição ao CO ₂ (a) de CH (b) de água combinada.	84

Figura 61: Teores de $C\bar{C}$ nas camadas da Pasta PR em função do tempo de exposição ao CO_2	84
Figura 62: Ensaio Térmico da Pasta PR+SA após 90 dias de exposição ao CO_2 realizado em camadas.	85
Figura 63: Teores nas camadas da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao CO_2 (a) de Portlandita (CH) e (b) de água combinada.....	86
Figura 64: Teores de Carbonato de Cálcio ($C\bar{C}$) nas camadas da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao CO_2	86
Figura 65: Ensaio Térmico da Pasta PR+L após exposição ao CO_2 realizado em camadas.	87
Figura 66: Teores nas camadas da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao CO_2 (a) de Portlandita (b) de Água combinada.....	88
Figura 67: Teores de Carbonato de Cálcio nas camadas da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao CO_2	88
Figura 68: Ensaio Térmico da Pasta PR+S após 90 dias exposição ao CO_2 realizado em camadas.	89
Figura 69: Teores nas camadas da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao CO_2 (a) CH e (b) água combinada.....	90
Figura 70: Teores de Carbonato de Cálcio nas camadas da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao CO_2	90
Figura 71: Comparativo do teor de carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR.	92
Figura 72: Comparativo do teor de carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+L.	92
Figura 73: Comparativo do teor de carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+SA.....	93
Figura 74: Comparativo do teor de carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+S.	93
Figura 75: Difratoograma de raios-X da pasta PR antes da exposição ao CO_2	95
Figura 76: DRX das Pastas PR, PR+L e PR+SA Hidratadas sem ataque.....	96
Figura 77: DRX apresentando as fases Anidras (a) do Cimento G e das Pastas PR, PR+L e PR+SA Hidratadas sem ataque e (b) do Cimento G +Sílica e da Pasta PR+S Hidratada sem ataque.	97
Figura 78: DRX apresentando os polimorfos do carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) das Pastas antes do ataque ácido.	97

Figura 79: DRX da Pasta PR em função do tempo de exposição ao ataque ácido.	99
Figura 80: DRX da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao ataque ácido.	99
Figura 81: DRX da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao ataque ácido.	100
Figura 82: DRX da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao ataque ácido.	100
Figura 83: DRX dos cimentos e das pastas em função do tempo de ataque, apresentando os teores de anidros, gesso e etriginta (a) pasta PR, (b) pasta PR+L (c) pasta PR+SA e (d) pasta PR+S.	101
Figura 84: DRX das pastas cimentícias em função do tempo de exposição ao CO ₂ , apresentando os teores do carbonato de cálcio total (C \bar{C}) e seus polimorfos (a) PR, (b) PR+L (c) PR+SA e (d) PR+S.	102
Figura 85: Fotomicrografia (a) pasta PR 0d. Presença de quartzo (seta amarela), belita (seta vermelha) e alita (seta verde) (b) pasta PR+S 0d. Presença de clínquer (setas vermelhas), grãos de quartzo (seta roxa) e ferrita (setas verde).	105
Figura 86: Fotomicrografia (a) pasta PR+L 0d. Abundância de bolhas de ar (setas verdes) (b) pasta PR+SA 60d. Presença abundante de sílica ativa SA (setas vermelhas) e bolhas de ar (setas verdes).	106
Figura 87: (a) Pasta PR+SA 90d. Presença de microfissura preenchida por carbonato (b) pasta PR+L 90d. Zonas Carbonatada (ZC) e isotrópica (ZI), com presença de microfissuras (Mf – seta roxa) associadas a carbonatação (C- seta verde).	106
Figura 88: Fotomicrografia (a) Pasta PR 0d. Presença de microfissuras, indicadas por setas verdes (b) Pasta PR 90d. Concentração de microfissuras (Mf), indicadas por setas roxa e vermelhas.	107
Figura 89: Fotomicrografia (a) Pasta PR+ SA 0d. Microfissura sem preenchimento indicada por seta vermelha. (b) Pasta PR 90d. Zona de microporosidade (ZMp – seta vermelha) com microfissura (Mf – seta roxa) associada. Setas azuis indicam concentração de C-S-H ao redor da ZMp.	107
Figura 90: Amostra de pasta cimentícia PR faceada e cortada, após 60 dias de carbonatação. Base (B) e Topo (T).	108
Figura 91: Fotomicrografia da pasta PR (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC), Zona de microporosidade (ZMp) e Zona não-carbonatada (ZNC). Presença de microfissura transversal (seta verde). (b) 90d. Polígono 1, vértice da lâmina apresentando carbonatação polígono 2, zonas de microporosidade acompanhando fratura e microfissuras. Polígono 3, concentração localizada de microfissuras.	108
Figura 92: Fotomicrografia da pasta PR+L (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC), mais externa, e zonas isotrópica (ZI) e rica em portlandita (ZPo). Presença de bolhas de ar (BA, seta verde), além de microfissura (Mf, seta roxa) associada a microporosidade (Mp seta azul) (b) 90d. Presença de zonas de carbonatação (ZC) e isotrópica (ZI).	109
Figura 93: Fotomicrografia da pasta PR+SA (a) 30d. Zona carbonatada (ZC) situada na	

borda da lâmina. (b) 90 d. Zona de microporosidade (ZMp), zona carbonatada (ZC) e rica em portlandita (ZPo).	109
Figura 94: Fotomicrografia da pasta PR+S (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC) e não-carbonatada (ZNC). (a) 90d. Microfissura (Mf seta verde) transversal às zonas carbonatada (ZC) e não-carbonatada (ZNC).	109
Figura 95: Espessura de Carbonatação em função do Tempo de Exposição ao CO ₂	112
Figura 96: Resultados da resistência à compressão axial das 4 formulações de pasta cimentícia antes e após o ensaio de carbonatação.	117
Figura 97: Resultados da resistência à tração por compressão diametral das 4 formulações de pasta cimentícia em função do tempo de carbonatação.	118
Figura 98: Amostras carbonatados por 60 dias após o ensaio de compressão axial.	118
Figura 99: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (C \bar{C}) das pastas PR, PR+S 16,5ppg e PR+S 17ppg considerando a faixa de descarbonatação entre 500°C e 800°C.	129
Figura 100: Comparativo do teor de carbonato de cálcio das pastas PR, PR+S 16,5ppg e PR+S 17ppg considerando a faixa de descarbonatação entre 500°C e 1.000°C	129
Figura 101: Perdas de massa de água combinada, do CH e do C \bar{C} da Pasta PR após 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).	130
Figura 102: Perdas de massa dos água combinada, do CH e do C \bar{C} da Pasta PR+S após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).	131
Figura 103: Perdas de massa dos água combinada, do CH e do C \bar{C} da Pasta PR+L após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).	131
Figura 104: Perdas de massa de água combinada, do CH e do C \bar{C} da Pasta PR+SA após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).	132
Figura 105: Representação dos elementos de um diagrama de caixa.	133
Figura 106: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR, em função do tempo de ataque.	134
Figura 107: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+L, em função do tempo de ataque.	135
Figura 108: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+SA, em função do tempo de ataque.	136
Figura 109: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+S, em função do tempo de ataque.	137

Figura 110: Difratoograma de raios-X da pasta PR Branco.	140
Figura 111: Difratoograma de raios-X da pasta PR 30 dias.	141
Figura 112: Difratoograma de raios-X da pasta PR 60 dias.	141
Figura 113: Difratoograma de raios-X da pasta PR 90 dias.	142
Figura 114: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L Branco.....	142
Figura 115: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 30d.....	143
Figura 116: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 60d.....	143
Figura 117: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 90d.....	144
Figura 118: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA Branco.....	144
Figura 119: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 30 dias.....	145
Figura 120: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 60 dias.....	145
Figura 121: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 90 dias.....	146
Figura 122: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S Branco.	146
Figura 123: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 30 dias.....	147
Figura 124: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 60 dias.....	147
Figura 125: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 90 dias.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química, Bogue, massa específica e Blaine do cimento Portland CPP classe G ARS.	26
Tabela 2: Características físicas da Sílica Cristalina 325#.	28
Tabela 3: Composição do Cimento usado para fabricar o Cimento com sílica 325#.	28
Tabela 4: Quantificação das Fases cristalinas do Cimento com sílica 325# realizada pelo CENPES/Petrobras através da técnica de Rietveld.	30
Tabela 5: Ficha técnica do antiespumante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.	33
Tabela 6: Ficha técnica do dispersante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.	33
Tabela 7: Ficha técnica do controlador de filtrado utilizado nas pastas cimentícias.	34
Tabela 8: Ficha técnica do polímero estireno butadieno (SBR) utilizado nas pastas cimentícias.	34
Tabela 9: Ficha técnica do retardador utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.	34
Tabela 10: Ficha técnica do viscosificante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.	35
Tabela 11: Características da sílica Ativa, utilizado na pasta PR+SA.	35
Tabela 12: Composição, massa específica teórica e relação de água das pastas cimentícias.	40
Tabela 13: Condições de temperatura e pressão do ensaio de cura das pastas cimentícias.	45
Tabela 14: A tabela abaixo mostra as condições de temperatura e pressão do ensaio de consistometria.	51
Tabela 15: Comparativo dos resultados individuais das propriedades reológicas das 4 formulações de pastas cimentícias.	71
Tabela 16: Comparativo dos resultados individuais das demais propriedades das 4 formulações de pastas cimentícias.	73
Tabela 17: Variação nos teores de CH e $C\bar{C}$ após 90 dias de carbonatação obtidos pelo ensaio de TG/DTG realizado na COPPE e comparativo com teor de $C\bar{C}$ considerando o cálculo estequiométrico.	82
Tabela 18: Variação nos teores de CH e $C\bar{C}$ após 90 dias de carbonatação da camada CS obtidos pelo ensaio de TG/DTG e comparativo com teor de $C\bar{C}$ considerando o cálculo estequiométrico.	91

Tabela 19: Variação nos teores de CH e $\overline{C\bar{C}}$ após 90 dias de carbonatação obtidos pelo ensaio de TG/DTG realizado no IPT e comparativo com teor de $\overline{C\bar{C}}$ considerando o cálculo estequiométrico.	94
Tabela 20: Variação nos teores de CH e $\overline{C\bar{C}}$ após 90 dias de carbonatação, obtidos pelos ensaios TG e DRX e o comparativo com teor de $\overline{C\bar{C}}$ considerando o cálculo estequiométrico.	103
Tabela 21: Teor de CaCO_3 calculados a partir do ensaio de gasometria.	103
Tabela 22: Comparação dos teores de carbonato de cálcio após 90 dias de carbonatação nos diferentes métodos de ensaios.....	104
Tabela 23: Comparação dos teores de carbonato de cálcio após 90 dias de carbonatação nos diferentes métodos de ensaios.....	104
Tabela 24: Espessura de carbonatação das quatro formulações em todas as idades de ensaio.	110
Tabela 25: Espessura de carbonatação, teor médio global de CaCO_3 e teor de CaCO_3 nas camadas CS das pastas cimentícias, ambos medidos por termogravimetria, após 90 dias de exposição ao CO_2	111
Tabela 26: Equação da Reta da regressão linear da espessura de carbonatação em função do tempo de Exposição das pastas ao CO_2	111
Tabela 27: Extrapolação da espessura de carbonatação nas pastas cimentícias após 30 anos.....	113
Tabela 28: Comparativo dos resultados dos ensaios de porosidade e permeabilidade a gás das 4 formulações de pasta cimentícia aos 14 dias de cura a 65°C (149°F) e 55 MPa (8.000 psi).....	114
Tabela 29: Comparativo dos resultados dos ensaios de permeabilidade e porosidade das 4 formulações de pasta cimentícia antes e após exposição ao CO_2	114
Tabela 30: Resultados dos ensaios mecânicos após 14 dias de cura, quantidade de cimento utilizado, relação a_i/m_c , percentual de substituição do cimento, porosidade e teor de água combinada obtidos para as 4 pastas cimentícias.	115
Tabela 31: Evolução da resistência à compressão uniaxial (f_c), resistência à tração por compressão diametral (f_t) da porosidade, dos teores de carbonato de cálcio (CaCO_3) e dos teores de anidros.	119
Tabela 32: Comparativo das propriedades das pastas cimentícias de referência e com sílica cristalina.	128
Tabela 33: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR.....	134
Tabela 34: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+L.....	135
Tabela 35: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+L.....	136

Tabela 36: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+S.....	137
Tabela 37: Teor de Produtos da pasta PR em Camadas (TG/DTG).	138
Tabela 38: Teor de Produtos da pasta PR+L em Camadas (TG/DTG).	138
Tabela 39: Teor de Produtos PR+SA em Camadas (TG/DTG).	139
Tabela 40: Teor de Produtos da pasta PR+S em Camadas (TG/DTG).	139

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a/ag - Relação de massa água / massa de aglomerante
a/c - Relação de massa água / massa de cimento
a/m_c - Relação de massa água / massa de material sólido
a_t/m_c - Relação de massa água total / massa de material cimentício
a_t/m_s - Relação de massa água total / massa de material sólido
BHCT- *Botton Hole Circulation Temperature*
CP - *Cimento Portland*
f_c - resistência à compressão
f_t - resistência à tração
G_f - força gel final
G_i - força gel inicial
gpc – galão por pé cúbico
K_{abs} - Permeabilidade Absoluta
LE - limite de escoamento
ppg - libra por galão (*lb/gal*)
PR - Pasta cimentícia denominada pasta de referência
PR+L - Pasta com adição de 8% de látex em relação à massa de cimento
PR+SA - Pasta com adição de 15% da sílica ativa em relação à massa de cimento
PR+S - Pasta com adição de 39% de sílica 325# em relação à massa de cimento
r² - Coeficiente de correlação estatística
RPM - Rotação por Minuto
SBR - estireno-butadieno
UC- Unidade de Consistência
UCA - *Ultrasonic Cement Analyzer*
UR - Umidade relativa
VP - viscosidade plástica
ρ - Massa Específica
Φ - Porosidade Efetiva
- Mesh
γ - taxa de cisalhamento
τ - tensão de cisalhamento
μ - viscosidade plástica

NOTAÇÃO DA QUÍMICA DO CIMENTO

A - Al₂O₃
AFt - Etringita ou trissulfoalumínio de cálcio hidratado (C₆A $\bar{3}$ H₃₂)
AFm - Monossulfato (C₄A $\bar{3}$ H₁₂)
C - CaO
C̄ - CO₂
C \bar{C} - Carbonato de Cálcio
C₂S - silicato dicálcico ou belita (2CaO·SiO₂ (Ca₂O₄Si))
C₃A - aluminato tricálcico ou aluminato (3CaO·Al₂O₃)
C₃S - silicato tricálcico ou alita (3CaO·SiO₂ (Ca₃O₅Si))
C₄AF - ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)
CH - Hidróxido de Cálcio ou Portlandita (Ca(OH)₂)
C-S-H - Silicato de cálcio hidratado (3CaO·2SiO₂·3H₂O)
F - Fe₂O₃
H - H₂O
S - SiO₂
S̄ - SO₃

CONVERSÃO DE UNIDADES

65°C	149°F
8.000psi	55 MPa
1MPa	145psi
1Pa	2,0885 lbf/100ft ²
1ppg	120Kg/m ³
1g/cm ³	10 ³ Kg/m ³
1g/cm ³	8,3454ppg
1gal	3,78541L
1ft ³ (pc)	0,0283168 m ³
1gpc (gal/pc)	133,68 l/m ³
1Mrayl	10 ⁶ kg/m ² /s
1pol	25,4mm
1mDarcy	9,87 x 10 ⁻¹⁶ m ²

1 INTRODUÇÃO

A exploração petrolífera da camada pós sal da Bacia de Campos iniciou-se na década de 70 e foi considerada por muitas décadas a maior província petrolífera do Brasil, responsável por mais de 80% da produção nacional de petróleo. Apesar do bom gerenciamento dos reservatórios, a Bacia de Campos apresenta declínio natural de produção de óleo estável em torno de 9% ao ano (embora seja inferior ao padrão mundial de referência de 12%) (PETROBRAS, 2017).

Em 2006, no Campo de Lula, ocorreu a descoberta do pré-sal. O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos no espaço geográfico criado pela separação dos atuais continentes Americano e Africano onde foram depositadas rochas geradoras de petróleo (PETROBRAS, 2017). À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos acumulados nesse novo espaço foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, que então se formava. Dava-se início, ali, a formação de uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura. Essa camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos transformassem a camada orgânica em petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2017).

O primeiro grande sistema do pré-sal a entrar em produção foi o Piloto de Lula, em outubro de 2010. O volume produzido por poço no pré-sal da Bacia de Santos está muito acima da média da indústria de óleo e gás. São cerca de 25 mil barris de petróleo por dia, em média. Dos dez poços com maior produção no Brasil, nove estão localizados nessa área. O mais produtivo deles está no Campo de Lula, com vazão média diária de 36 mil barris de petróleo por dia (PETROBRAS, 2019).

Em 2018 a produção média diária de petróleo no Brasil foi de 2,53 milhões de barris e a produção de petróleo operada pela Petrobras (parcela própria e dos parceiros), na camada pré-sal, atingiu 1,5 milhão de barris (PETROBRAS, 2019).

Diante do declínio natural da área dos poços do pós sal da Bacia de Campos e devido à grande produção da camada do pré-sal, o plano de negócios e gestão 2017-2021 da PETROBRAS apresentou um direcionamento dos investimentos da empresa nas áreas do Pré-Sal. O Plano de Negócios e Gestão 2017-2021 da Petrobras prevê investimentos de US\$ 74,1 bilhões, sendo 54,1% (US\$ 40,1 bilhões) para a área de desenvolvimento de Produção + Exploração do Pré-Sal (PETROBRAS, 2017).

Dessa forma, foram criadas estratégias para garantir o domínio de tecnologias críticas para possibilitar a exploração e intensificar o desenvolvimento da produção dessas áreas.

Conforme estudo estatístico apresentado por Almeida *et al.* (2018), os reservatórios nessa área podem apresentar ocorrência de gás carbônico (CO₂). A Bacia de Campos apresenta fração molar na faixa de 0,5% a 20% e a Bacia de Santos apresenta fração molar de até 80%, em relação aos gases presentes no reservatório, conforme pode ser visto na Figura 1, na Figura 2 e na Figura 3.

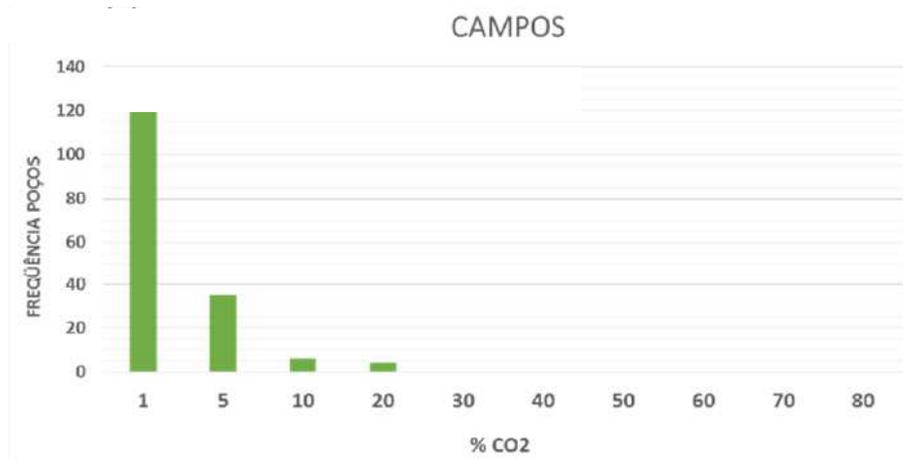


Figura 1: Histograma de n° de poços versus %Teor de CO₂ da Bacia de Campos. Fonte: Almeida *et al.* (2018).

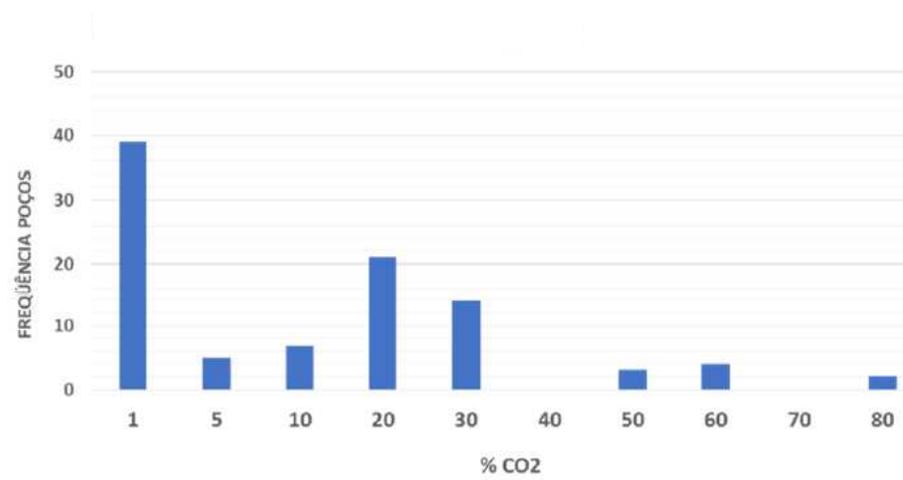


Figura 2: Histograma de n° de poços versus %Teor de CO₂ da Bacia de Santos. Fonte: Almeida *et al.* (2018).

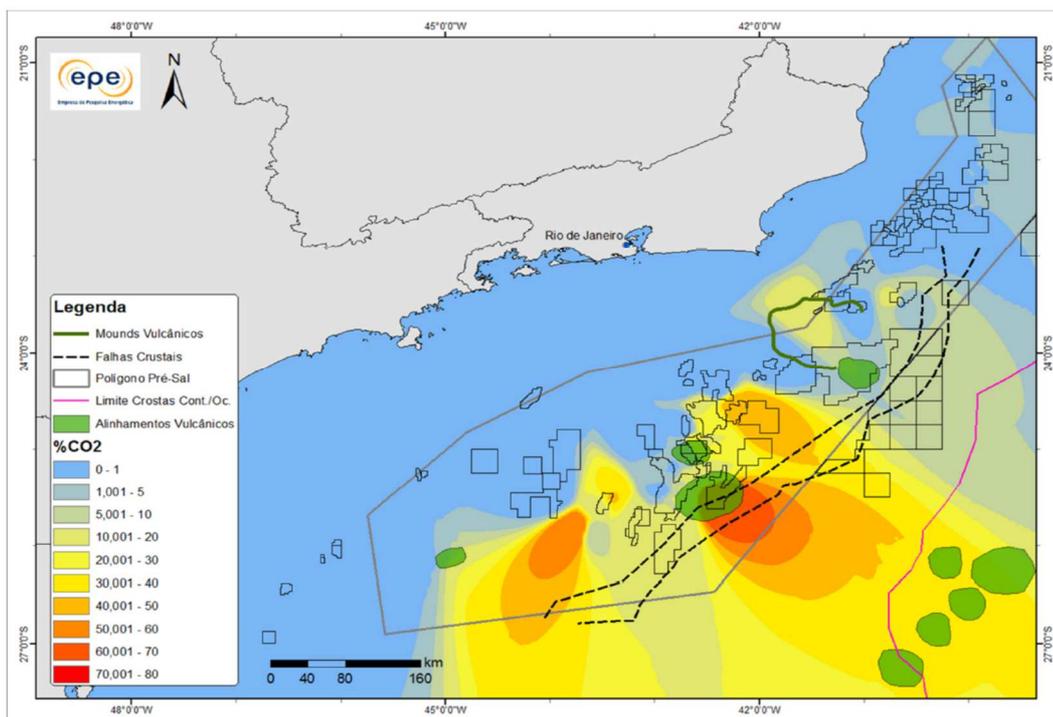


Figura 3: Mapa de Concentração de CO₂ na margem leste Brasileira. Fonte: Almeida et al. (2018).

Entretanto, a presença desse gás é um grande problema enfrentado pela indústria petrolífera nas atividades de exploração e produção. Por ser um gás tóxico e corrosivo, pode causar riscos à vida dos trabalhadores, gerar danos aos equipamentos e também causar problemas na integridade dos poços durante a sua vida produtiva.

A cimentação em poços de petróleo tem um dos objetivos o isolamento de zonas que foram deixadas expostas durante a sua perfuração. A importância desse isolamento é compor um sistema de barreiras de segurança, em conformidade com a agência reguladora (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP) de forma a evitar acidentes que provoquem danos pessoais, materiais, ambientais e financeiros. Para a cimentação de poços petrolíferos, geralmente é utilizada uma pasta composta por cimento Portland, água e aditivos.

A reação do CO₂ com os produtos de hidratação do cimento, em especial a Portlandita (Ca(OH)₂, também chamada de CH nesse trabalho), na presença de umidade resulta na carbonatação da pasta cimentícia e pode levar a sua degradação e a perda da integridade do poço.

Embora o CO₂ cause a carbonatação da pasta cimentícia, o principal aspecto que precisa ser considerado é o seu impacto na integridade do poço. A indústria acredita que uma operação de cimentação sem anormalidades e seguindo as boas práticas recomendadas pelos institutos de petróleo, sem formação micro anulares, canalização e fissuras e, com uma pasta cimentícia de boa qualidade não permitirá a difusão do CO₂ ao longo das centenas de metros de pasta cimentícia endurecida.

Diante da importância desse assunto decidiu-se estudar nessa dissertação o efeito da exposição de CO₂ em pastas cimentícias endurecidas. Para que o estudo tivesse efeito e aplicabilidade imediatos na indústria petrolífera, optou-se por analisar

formulações próximas às já utilizadas atualmente.

É prática comum na indústria petrolífera brasileira a adição de sílica cristalina 325 mesh (# 325) à pasta cimentícia para os ambientes de gás carbônico. Acredita-se que o menor teor de material cimentício reduzirá a formação de Portlandita por volume de pasta cimentícia após a reação de hidratação (efeito dissolução) e conseqüentemente diminuirá a ocorrência de carbonatação da pasta cimentícia endurecida.

Além disso buscou-se na literatura por adições que pudessem ser favoráveis à redução da carbonatação e que pudessem ser facilmente aplicadas na indústria. Dessa forma, essa dissertação estudou a influência da exposição do CO₂ nas propriedades das pastas cimentícias endurecidas, uma pasta de referência e pastas com adição de sílica cristalina # 325, sílica ativa e látex SBR.

1.1 Objetivos

Essa dissertação tem por objetivo geral analisar os efeitos da exposição do CO₂ em pastas cimentícias endurecidas e entender qual o sistema de pasta é mais eficaz para reduzir o efeito de carbonatação.

Para cumprir o objetivo geral, são detalhados abaixo os objetivos específicos da pesquisa.

- Ajustar quatro formulações de pastas cimentícias com baixa relação água total/material sólido (a_t/m_s). Serão ajustadas uma pasta cimentícia sem adição (referência) e pastas cimentícias com as adições de sílica cristalina #325, sílica ativa e látex SBR. Todas as pastas devem apresentar propriedades de acordo com as práticas adotadas para cimentação poços petrolíferos.
- Realizar a cura das pastas cimentícias em condição estática de temperatura e pressão, obtidas através de simulação considerando que o poço não tenha circulação de fluidos por 1440 min.
- Submeter as pastas cimentícias em câmaras com água saturada com CO₂ a 65°C (149°F) de temperatura e de 21 MPa (3.000psi) de pressão por 30, 60 e 90 dias.
- Quantificar as fases das pastas através dos ensaios de Análise Térmica e Difração de raios-X (Rietveld). Adicionalmente, realizar a quantificação de carbonato de cálcio através do ensaio de gasometria.
- Analisar os efeitos microestruturais, petrofísicos e mecânicos causados pela carbonatação através dos ensaios de microscopia ótica, porosidade, permeabilidade a gás e ensaios de resistência à compressão uniaxial e tração por compressão diametral.
- Através das espessuras de carbonatação obtidas por meio da microscopia óptica, determinar os coeficientes de carbonatação e extrapolar as profundidades de carbonatação para 30 anos.

- Comparar a extrapolação da espessura de carbonatação das pastas cimentícias com a amostra obtida do poço do campo SACROC Unit, Texas (Carey, 2007) após 30 anos.
- Selecionar a pasta cimentícia mais resistente à carbonatação.

1.2 Estrutura da dissertação

Essa dissertação está dividida em capítulos, estruturados na sequência apresentada a seguir:

O capítulo 1 (Introdução) além de apresentar os objetivos e a estrutura da dissertação, trata do declínio da Produção da Bacia de Campos, do direcionamento dos investimentos da Petrobras no Pré-Sal, da presença de gás carbônico no pré-sal, do fluxo de gás carbônico durante a vida produtiva nos revestimentos produtores dos poços do pré-sal, da degradação e perda da integridade da bainha da pasta cimentícia devido à carbonatação e das justificativas para adições de sílica cristalina, sílica ativa e do látex estireno-butadieno nas pastas cimentícias .

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura e será dividida em tópicos. No primeiro tópico serão abordadas as propriedades físicas do gás carbônico; o segundo apresentará a teoria da hidratação do cimento; o terceiro tópico abordará a reação de carbonatação e os fatores que a influenciam; o quarto tópico apresenta os materiais pozolânicos e a sua interação com hidróxido de cálcio e cita os efeitos da adição da sílica ativa na porosidade, quantidade de CH e profundidade de carbonatação da pasta cimentícia endurecida; o quinto tópico apresenta os efeitos da adição de látex SBR na porosidade e concentração de CH da pasta cimentícia; e o sexto tópico apresenta a justificativa da utilização da sílica cristalina pela Indústria petrolífera para o cenário de gás carbônico;

O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados na dissertação, tais como os cimentos e os aditivos químicos, e suas caracterizações.

O capítulo 4 apresenta as formulações das pastas cimentícias utilizadas nessa dissertação e os requisitos mínimos de propriedade utilizados para a indústria petrolífera, os ensaios necessários para ajuste das pastas cimentícias, o ensaio de carbonatação e os ensaios necessários para quantificação e caracterização das pastas cimentícias após a cura e carbonatação.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos no programa experimental assim como as discussões sobre o efeito da exposição de CO₂ em pastas cimentícias endurecidas com utilização de Sílica Cristalina, Sílica ativa e de Látex SBR.

O capítulo 6 apresenta as principais conclusões dessa dissertação.

O capítulo 7 apresenta sugestões e propostas para trabalhos futuros.

O capítulo 8 apresenta as referências bibliográficas utilizadas nessa dissertação.

O capítulo 9 apresenta os apêndices, a fim de complementar a argumentação do trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Propriedades Físicas do CO₂

O estado físico do CO₂ varia com a temperatura e pressão, conforme pode ser visto na Figura 4. Pode-se observar que em temperaturas e pressões maiores que 31,1 °C e 7,38 MPa, respectivamente, o CO₂ se encontrará em estado supercrítico. Neste estado não pode ser feita a distinção entre líquido ou vapor, de tal forma que o CO₂ supercrítico é um fluido que tem densidade semelhante ou maior que à do líquido, mas apresenta propriedades de transporte semelhantes à dos gases e não apresenta tensão superficial, o que permite que ele penetre em poros muito pequenos (Šavija *et al.*, 2016; Costa, 2017). Isso o torna altamente agressivo aos materiais a base de cimento. As condições de temperatura e pressão do ensaio de carbonatação estão representadas pela estrela vermelha (65°C e 21 MPa).

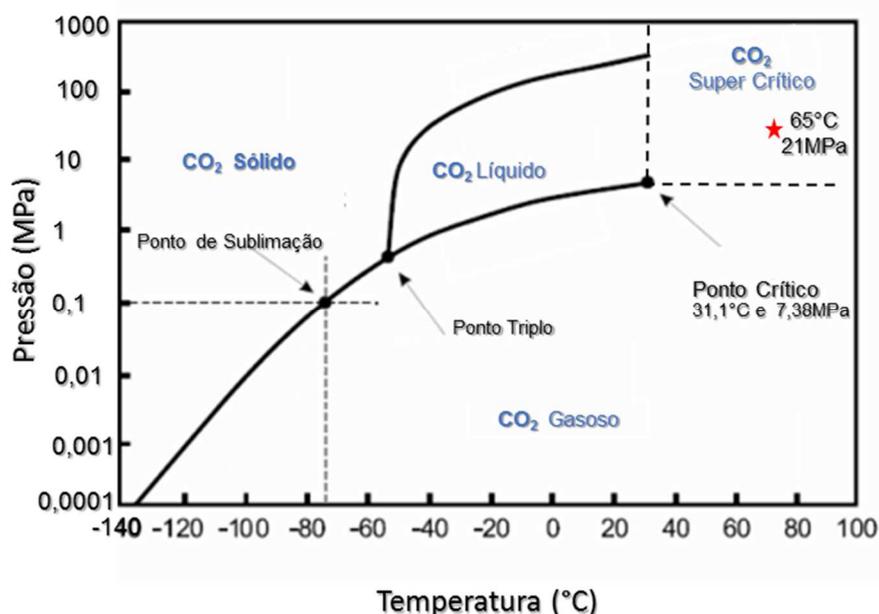


Figura 4: Diagrama de fases do CO₂. Adaptado de Meer (2005).

A Figura 5 apresenta curvas de solubilidade do gás carbônico em água pura. A solubilidade de gases no líquido é descrita pela lei de Henry. A quantidade de CO₂ dissolvido em líquidos depende das condições de temperatura, pressão e salinidade. A solubilidade do CO₂ na água aumenta com o aumento de pressão e diminui com o aumento da salinidade (Bagheri *et al.*, 2018). Já o efeito da temperatura depende da pressão. Para pressões menores que 100bar (1450 psi) a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, porém para pressões maiores que 100 bar, a solubilidade primeiramente diminui com o aumento da temperatura e então aumenta com a temperatura. A transformação isobárica mínima do ponto de solubilidade varia de 423K (150°C) em 100bar a 353K (80°C) para 1000 bar (DUAN e SUN, 2003; COSTA, 2017).

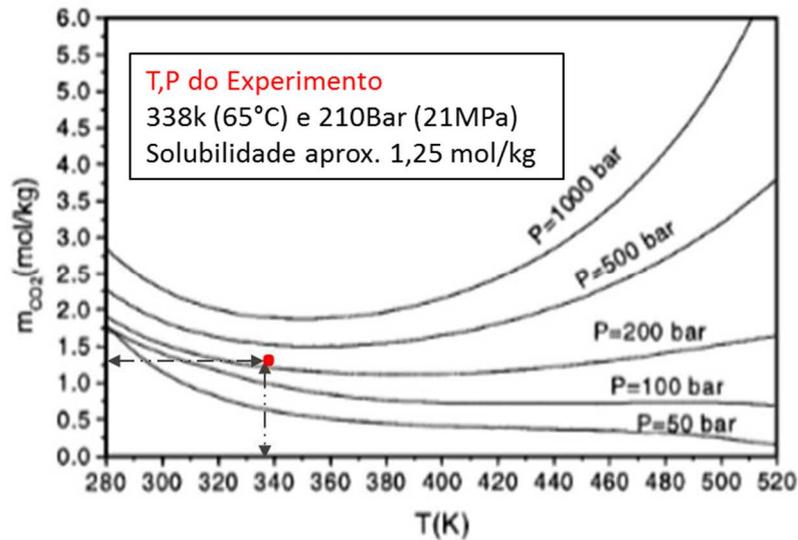


Figura 5: Diagrama de solubilidade do CO₂ em água pura em função da temperatura e pressão (Duan e Sun, 2003).

2.2 Hidratação do Cimento

Os quatro principais tipos de fases presentes no clínquer do cimento no estado anidro são: silicato tricálcico ou alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_3S), silicato dicálcico ou belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) e ferroaluminato tetracálcico ou ferrita ou Brownmillerita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF). A alita e a belita formam os silicatos e compreendem cerca de 75-80% do cimento. Nessa dissertação foi utilizada a notação da química do cimento.

A reação dos silicatos de cálcio do cimento com a água forma o (C-S-H ou $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com razão Ca / Si: 1,5), que representa de 50 a 60% da fase sólida da pasta cimentícia e é o principal responsável pela sua resistência, e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH), denominado também de Portlandita, que representa de 20 a 25% da fase sólida da pasta cimentícia (TAYLOR, 1990; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

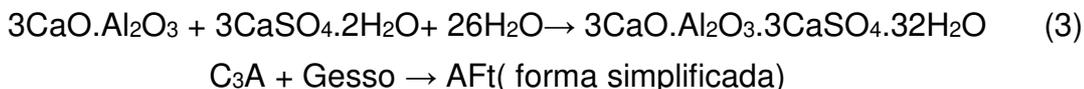
As reações de hidratação dos silicatos são apresentadas abaixo. A equação (1) representa as reações de hidratação da alita, em sua forma geral e simplificada. Já a equação (2) representa as reações de hidratação da belita, em sua forma geral e simplificada.



A hidratação dos aluminatos de cálcio (C_3A e do C_4AF) na presença de sulfatos, produz uma pequena camada de agulhas, o trissulfato aluminato de cálcio hidratado

ou etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ou AFt).

A reação do C_3A formando AFt pode ser vista na equação (3):



A gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado de fórmula $CaSO_4.2H_2O$) geralmente é utilizada na fabricação do cimento Portland e tem a função de retardar a reação de pega do cimento, devido à reação instantânea do C_3A com a água. A gipsita (comumente chamada de gesso) é adicionada durante a moagem do clínquer de modo que o teor de SO_3 seja inferior a 3% em peso.

Quando o gesso é totalmente consumido, a etringita reage com os aluminatos de cálcio, formando o monossulfato-aluminato ($C_4A\bar{S}H_{12}$ ou AFm).

2.3 Carbonatação de pasta cimentícia

O processo de carbonatação da pasta cimentícia ocorre de forma acelerada quando a pasta se encontra na presença de um meio aquoso ácido e têm grandes influências da temperatura, pressão e concentração de CO_2 (Srivastava *et al.*, 2018).

As reações químicas envolvendo a interação cimento e CO_2 ocorrem de três formas segundo Srivastava *et al.* (2018), Bagheri *et al.* (2018), Duguid e Scherer (2010) e Brandtl *et al.* (2010):

- I) Formação do ácido carbônico;
- II) Carbonatação da pasta cimentícia;
- III) Bicarbonatação (dissolução do carbonato de cálcio).

I) Formação do ácido carbônico:

O gás carbônico (CO_2) penetra na matriz da pasta cimentícia por difusão através dos poros e, em presença de umidade, forma o ácido carbônico (H_2CO_3) que se dissocia em íons de bicarbonato (Vecchia, 2012; Savija *et al.*, 2016), conforme a equação (4):



II) Carbonatação do cimento:

A reação do dióxido de carbono na matriz de pasta cimentícia Portland proporciona transformações significativas na sua estrutura. Fases como a portlandita (CH) e silicato de cálcio hidratados (C-S-H) são as mais afetadas. Entretanto, a dissolução dos produtos de hidratação do cimento não ocorre ao mesmo tempo para cada uma das fases, sendo que a reação com o $Ca(OH)_2$ é favorecida em comparação com a reação com o C-S-H (NEVES JUNIOR 2014; COSTA, 2018).

Rostami *et al.* (2012) estimaram, através de cálculo estequiométrico, a quantidade de carbonatos de cálcio ($C\bar{C}$) que seria devido à carbonatação do CH. Entretanto, o teor de carbonato de cálcio teórica foi menor do que a quantidade medida, suportando a hipótese de que a carbonatação não ocorre apenas com o CH.

Os hidróxidos propiciam elevada alcalinidade, ocasionando alto pH da solução contida na pasta cimentícia. Entretanto, durante a formação do carbonato de cálcio os hidróxidos e o silicato de cálcio são consumidos gerando uma redução no pH. Barlet *et al.* (2007) verificaram que o pH da água em equilíbrio com as amostras de pasta cimentícia Portland reduziu de 13 para 6 após três meses de ataque com CO_2 .

A carbonatação da pasta cimentícia pode ter resultados positivos nos estágios iniciais visto que o carbonato de cálcio se precipita nos poros da pasta cimentícia. O $C\bar{C}$ é menos solúvel que os produtos da hidratação do cimento (Bagheri *et al.*, 2018). Dessa forma, pode contribuir para a densificação da microestrutura da pasta cimentícia, aumento da dureza e resistência mecânica, e redução da porosidade e permeabilidade (Duguid and Scherer, 2010; Brandtl *et al.*, 2010; Srivastava *et al.*, 2018).

Savija (2016) reportou uma diminuição da porosidade em amostras de pasta cimentícia Portland expostas a CO_2 supercrítico úmido (de 33% para 15% nas primeiras seis semanas), e depois um aumento (de 15 para 27%) de 6 semanas a 3 meses e uma estabilização até 6 meses. Em água saturada com CO_2 , a porosidade diminuiu de 33% para 9% nas primeiras 3 semanas, aumentando para 28% após 3 meses e 30% após 6 meses. Em ambas as condições de exposição, os resultados mostraram que um estágio inicial de pulgreamento dos poros foi seguido por um estágio de dissolução. Parece, portanto, que a carbonatação da pasta cimentícia Portland não é um processo contínuo que conecta a porosidade.

Rostami *et al.* (2012) estudaram a microestrutura da pasta cimentícia Portland solidificada e o efeito da carbonatação na pasta cimentícia solidificada após exposição ao CO_2 por 2 dias. Os autores concluíram que a carbonatação levou a uma melhora da resistência mecânica da pasta de até 61% devido à formação de carbonato cálcio de cálcio amorfo.

Costa *et al.* (2017) avaliaram a relação entre a sedimentação estática em pastas cimentícias Portland. Os resultados da análise mostraram um incremento na densidade equivalente das amostras carbonatadas de até 0,24 g/cm³. Isso se deve ao acréscimo de massa molar ocasionado pela inclusão do dióxido de carbono na matriz cimentícia transformando hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio.

Brandl (2011) observaram aumento de densidade de até 8,3% em sistemas de pastas cimentícias classe G após 6 meses de carbonatação nas condições de 149°C e 20,7MPa e relacionaram esse aumento com o aumento do teor de carbonato de cálcio e com a hidratação tardia.

A carbonatação pode resultar em formação de microfissuras devido à formação de novos produtos que ocasionam o aumento de volume (Hewlett, 1998).

Outro mecanismo de degradação da pasta cimentícia é a lixiviação direta de CH e

CSH pelo fluido circundante que é principalmente afetado pelas suas solubilidades que é uma função das concentrações de sal, ácido carbônico e da temperatura. Assim, carbonatação, lixiviação, e os processos de difusão estão fortemente acoplados e afetam significativamente degradação da pasta cimentícia (Srivastava *et al.*, 2018).

II-a) Carbonatação do CH:

A solução de ácido carbônico se difunde na pasta cimentícia, dissolvendo o CH das zonas mais centrais lixiviando os íons Ca^{2+} para uma zona mais externa da matriz da pasta cimentícia, precipitando carbonato de cálcio (Kutchko *et al.*, 2007).

A carbonatação do CH resulta na formação de polimorfos do carbonato de cálcio. O tipo de polimorfo de carbonato de cálcio que se formará como resultado da carbonatação do CH dependerá de quais fatores foram dominantes: cinéticos ou termodinâmicos. Se os fatores cinéticos predominarem, os polimorfos precipitados serão a aragonita ou a vaterita. Ambos se converterão em calcita ao final, o polimorfo mais estável. Se o fator termodinâmico predominar, o polimorfo precipitado será a calcita (Savija *et al.*, 2016).

A carbonatação da portlandita resulta em um aumento de volume devido à precipitação de carbonato de cálcio nos poros da pasta cimentícia. A expansão depende do polimorfo do carbonato de cálcio formado na reação com portlandita. De acordo com Savija *et al.* (2016), a Portlandita possui densidade de $2,23 \text{ g/cm}^3$ e volume molar de $33,20 \text{ cm}^3$; a calcita $2,71 \text{ g/cm}^3$ e $36,93 \text{ cm}^3$; a aragonita $2,93 \text{ g/cm}^3$ e $34,16 \text{ cm}^3$; e a vaterita $2,54 \text{ g/cm}^3$ e $39,40 \text{ cm}^3$. Dessa forma, a variação volumétrica devido à carbonatação da Portlandita é de 18,7% pela formação de vaterita, 11,2% pela formação de calcita e 2,9% pela formação de aragonita.

A reação do íon bicarbonato com a Portlandita é mostrada pela equação (5):



II-b) Carbonatação do C-S-H:

De acordo com Savija *et al.* (2016), a carbonatação do C-S-H consiste na remoção de íons cálcio levando à formação de uma sílica gel amorfa e polimorfos de carbonato de cálcio. O tipo e a extensão da carbonatação do C-S-H dependem fortemente na sua relação Ca/Si inicial. A relação Ca/Si de C-S-H em pastas cimentícias Portland varia de 1,2 a 2,3 com média de 1,75. A formação de aragonita e vaterita são aparentemente relacionados à presença de C-S-H altamente descalcificados, com baixa relação Ca/Si.

Quando o C-S-H é carbonatado, sua relação Ca/Si cai e a estrutura se torna altamente porosa, aproximando da sílica amorfa. C-S-H de baixa densidade sofre carbonatação mais facilmente. Estudos por espectroscopia de RMN indicaram que a decomposição de C-S-H por carbonatação envolve dois passos: (1) Ca/Si de 1,2 marca o ponto inicial de descalcificação gradual do C-S-H através da remoção dos íons de cálcio das intercamadas até a relação Ca/Si = 0,67 ser atingida, correspondendo idealmente a cadeias infinitas de silicato; (2) consumo do cálcio das camadas principais,

resultando na decomposição final do C–S–H e a formação de uma fase de sílica amorfa. A reação do íon bicarbonato com o C-S-H é mostrada pela equação (6):



$\text{SiO}_x.\text{H}_2\text{O}$ é a sílica gel amorfa

II-c) Carbonatação dos anidros, AFt e AFm:

Os anidros de silicato de cálcio (C_3S e C_2S) também sofrem carbonatação (Kashef-Haghighi *et al.*, 2015; Morandeu *et al.*, 2014; Savija *et al.*, 2016), conforme as equações (7) e (8).



Peter *et al.* (2008) analisaram o consumo gás carbônico pelas fases da pasta cimentícia e de acordo com os resultados, a quantidade de CO_2 consumida pelo CH foi cerca de três vezes maior que a consumida pelo C-S-H, vinte vezes maior que a do C_2S e cinquenta vezes maior que a do C_3S . Estes resultados são explicados pelo maior teor de CH em relação às fases anidras e também à sua maior solubilidade. Na carbonatação dos aluminatos, estes são convertidos em C_4AH_x e, posteriormente, em carbonato de cálcio e alumina gel (Cascardo *et al.*, 2018), conforme a equação (9).



O monossulfato (AFm) e a etringita (AFt) geram na carbonatação, o carbonato de cálcio, alumina gel e sulfato de cálcio (Cascardo *et al.*, 2018).

II-d) Carbonatação dos álcalis:

Os álcalis de sódio e potássio também são passíveis de sofrer carbonatação, conforme as equações (10) e (11), e a sua velocidade de carbonatação é maior que a do cálcio, em virtude das suas maiores solubilidades em água (Cascardo *et al.*, 2018).



De acordo com Houst *et al.* (2002), os sais carbonatos de potássio (K_2CO_3) e de sódio (Na_2CO_3) formados pela carbonatação dos álcalis são instáveis e passam a ser “fornecedores” de íon carbonato para os demais cátions (tais como: magnésio, cálcio, estrôncio, alumínio e ferro) permitindo que eles também se carbonatem e disponibilizem novamente os álcalis que vão dar continuidade ao processo de carbonatação, conforme as equações (12) e (13).



III) Degradação da pasta cimentícia (dissolução do carbonato de cálcio /bicarbonatação):

À medida que a reação de carbonatação prossegue, foi observado experimentalmente que a camada exterior da pasta cimentícia é gradualmente convertida em carbonato de cálcio e o tamanho do núcleo que não reagiu diminui progressivamente, conforme observado na Figura 6.

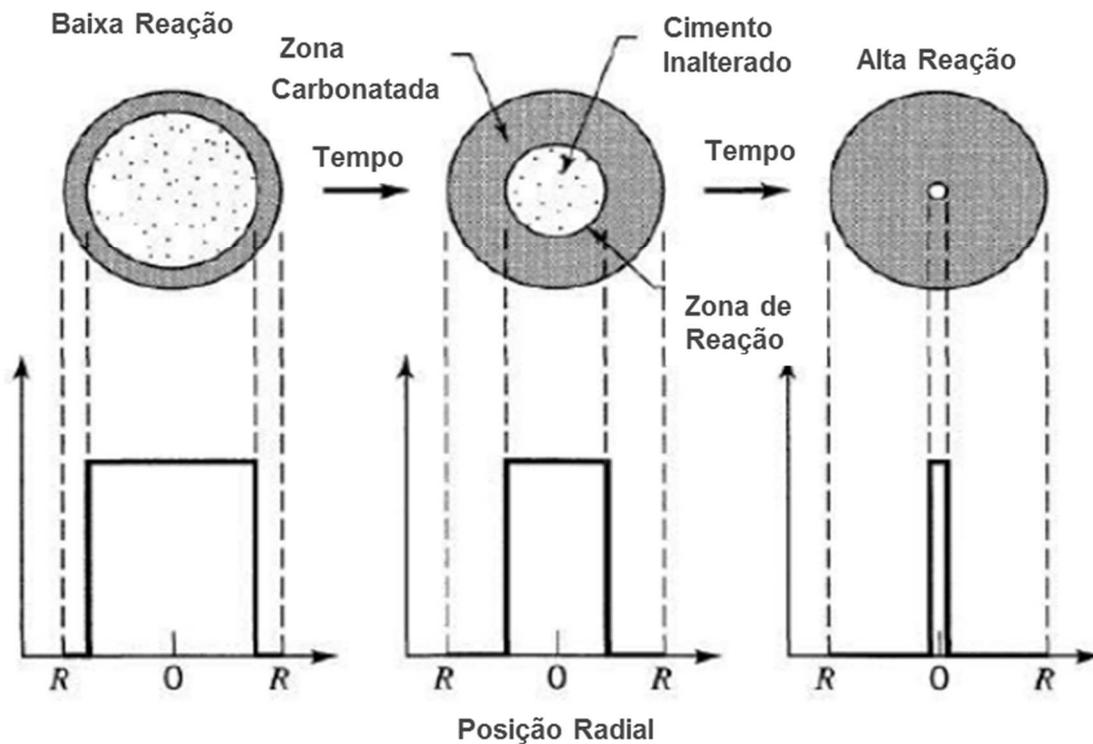
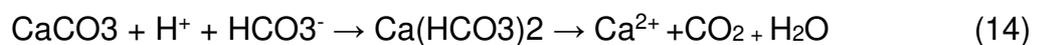


Figura 6: Representação esquemática da diminuição do núcleo da pasta cimentícia endurecida durante a carbonatação (Adaptado: PETROBRAS-HALLIBURTON JOINT PROJECT, 2013).

Conforme os produtos de hidratação, os anidros e as fases álcalis da pasta cimentícia vão sendo consumidos e esgotados, inicia-se o processo reação do ácido carbônico com o carbonato de cálcio. Essa reação, conhecida como bicarbonatação, gera como produto o bicarbonato de cálcio.

O estágio da bicarbonatação pode ser considerado como a etapa mais danosa para a pasta cimentícia visto que o bicarbonato de cálcio é solúvel em água e pode ser lixiviado da matriz da pasta cimentícia, resultando em uma perda de íons de cálcio. A lixiviação aumenta a porosidade e permeabilidade e exacerba a penetração de CO_2 na matriz da pasta cimentícia que pode resultar no desenvolvimento de uma frente de degradação progressiva que se move em direção ao interior e pode ocorrer a perda de integridade estrutural da pasta cimentícia (Srivastava *et al.*, 2018). A reação de bicarbonatação é mostrada pela equação (14).



2.3.1 Equações para extrapolação da profundidade de carbonatação

O desenvolvimento da carbonatação pode ser previsto por meio da utilização do coeficiente de carbonatação que correlaciona a profundidade de ingresso do CO₂ em um determinado tempo. A aplicação da segunda lei de difusão de **Fick**, descrita pela equação (15), é geralmente usada para estimar a profundidade de carbonatação em materiais a base de cimento.

$$L = K \times t^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Em que L é profundidade de carbonatação, t é o tempo de exposição e K é a constante relacionada com a taxa de difusão de espécies iônicas através da matriz da pasta cimentícia e depende de sua porosidade, permeabilidade, tortuosidade e composição química. O gráfico L vs t^{1/2} é linear se a lei de difusão estabelecida por Fick controla a taxa de carbonatação (Kutchko et al, 2008).

Bartlet *et al.* (2006) estudaram o efeito da exposição do CO₂ dissolvido em água e CO₂ em ambiente supercrítico úmido na pasta cimentícia Portland classe G de massa específica 1,89 g/cm³ (15,8ppg) e relação água / cimento (a/c) de 0,44 após ser realizada cura de 72 h a 90°C de temperatura e 20,68 MPa de Pressão. O ataque ocorreu por 3 meses nas condições de 90°C de temperatura e 28 MPa de Pressão com volume livre do vaso composto por 90% de volume de água e 10% de volume de CO₂, medidos nas condições de temperatura e pressão ambientes. As profundidades de carbonatação obtidas em ambos ambientes foram relacionadas com a raiz quadrada do tempo e indicaram comportamento linear de acordo com o modelo de Fick. Foram obtidos r² igual a 0,9996 para a carbonatação com CO₂ dissolvido em água e r² igual a 0,9995 para a carbonatação com CO₂ em ambiente supercrítico úmido.

Kutchko *et al.* (2008) investigaram os efeitos da exposição de pasta cimentícia classe H Portland puro com massa específica de 1.857 kg/m³ (15,4ppg) e razão a/c=0,38, após 28 dias de cura. Os ambientes utilizados foram CO₂ supercrítico e salmoura (1% de NaCl) saturada com CO₂, durante 1 ano na temperatura de 50°C e Pressão de 30,3 MPa. Os pesquisadores relacionaram as profundidades de carbonatação com a raiz quadrada do tempo para determinar a taxa de degradação da pasta cimentícia endurecida nos dois ambientes. Os dados do ensaio em ambiente com CO₂ supercrítico apresentaram comportamento linear de acordo com o modelo de Fick apresentando r² igual a 0,93542. Já os dados do ensaio com CO₂ saturado em salmoura não apresentaram tal linearidade, obtendo r² igual a 0,71208.

De acordo com os autores, no caso da carbonatação em ambiente de salmoura saturada com CO₂, foi observada uma rápida reação inicial seguida por um decaimento na taxa de carbonatação. Dessa forma, o parâmetro K da equação de Fick não foi constante para esse caso, significando que as propriedades físicas da pasta cimentícia mudaram devido à precipitação do CaCO₃ denso durante a carbonatação. Com o preenchimento dos poros com o CaCO₃, criou-se uma nova região menos porosa no interior da matriz da pasta cimentícia, diminuindo a taxa de difusão (KUTCHKO *et al.*, 2008). Para esse caso, os autores ajustaram os dados experimentais para esse ambiente usando a equação de Elovich, conforme as equações (16) e (17).

$$\frac{dL}{dt} = ae^{(-bt)} \quad (16)$$

$$L = \frac{1}{b} \ln \ln (t) + \frac{1}{b} \ln(ab) \quad (17)$$

Onde: a e b são constantes determinadas pelos dados experimentais através do método de Monte Carlo; L é a profundidade de penetração, em mm, e t é o tempo, em dias.

Os dados de carbonatação dos ensaios em ambiente com CO₂ saturado em salmoura obtidos por Kutchko *et al.* (2008), utilizando a equação de Elovich, apresentaram r²=0,97, mostrando um ajuste muito melhor comparado com o modelo de Fick.

Jeong *et al.* (2018) também utilizaram a equação de Elovich para obter a tendência de regressão para estimar a degradação da pasta cimentícia classe G, após diferentes condições de temperatura e pressão de cura, quando expostos ao CO₂ e obtiveram ótimo ajuste com r² variando de 0,91 a 0,99.

2.3.2 Fatores que influenciam a carbonatação

A reação de carbonatação do material cimentício está relacionada com o ambiente e com as propriedades do material. Fatores como concentração de CO₂, temperatura, pressão e umidade relativa (UR) do ambiente, matriz da pasta cimentícia, teor de água, o tipo e quantidade de cimento, a sua composição química, o grau de hidratação e a qualidade da cura influenciam essa reação (NEVES JUNIOR, 2014).

2.3.2.1 Ambiente de Carbonatação

Costa *et al.* (2018) analisaram a carbonatação de pastas cimentícias em duas condições distintas de gás carbônico: ambiente saturado em água e ambiente supercrítico. Os autores observaram que, após 30 dias de exposição, as amostras expostas ao ambiente em CO₂ saturado sofreram maior processo de carbonatação. As técnicas de difração de raios-X e quantificação pelo método Rietveld mostraram que a carbonatação foi cerca de 3,5 vezes maior no ambiente saturado do que no ambiente supercrítico. Os autores atribuíram esse resultado à maior disponibilidade de H₂O e também ao maior teor de CO₂ dissolvido no cenário saturado, tornando-se um ambiente mais propício à ocorrência da reação de carbonatação.

2.3.2.2 Hidratação e Cura

Costa *et al.* (2018) analisaram a influência do tempo de cura na hidratação de pastas cimentícias. A análise de difração de raios-X das amostras não carbonatadas curadas por 7 e 28 dias mostrou que as amostras apresentaram natureza e quantidades de fases muito próximas. Já a análise da amostra não carbonatada com apenas 8 h de cura apresentou similaridade com as outras amostras, porém apresentou menor quantidade de Portlandita e etringita e maior quantidade de silicatos de cálcio anidro, demonstrando que as reações de formação dos produtos não haviam sido concluídas.

Ao analisar a carbonatação de pastas cimentícias após 30 dias com diferentes tempos de cura, Costa *et al.* (2018) verificaram através de análise de imagens que as

amostras curadas por 8 h e 28 dias obtiveram valores de carbonatação similares, enquanto a amostra curada por 7 dias apresentou maior valor de carbonatação que as demais amostras. De acordo com os autores, a amostra curada por 8 h ainda não havia formado tantos produtos hidratados disponíveis para reagir com o meio rico em CO₂. A amostra de pasta cimentícia curada por 28 dias, por ter tido maior tempo para a hidratação do cimento e formado mais produtos durante a hidratação, apresentou sua matriz mais densa, menos porosa e permeável, dificultando a difusão do gás carbônico. Já a amostra curada por 7 dias, pelo menor tempo de cura em relação à amostra curada por 28 dias, apresentou menor quantidade de produtos hidratados, maior espaço entre os compostos na matriz cimentícia, maior porosidade e permeabilidade, favorecendo o avanço do CO₂ na amostra.

De acordo com Kulakowski (2002), a hidratação do cimento densifica a sua matriz e reduz a possibilidade de penetração de agentes agressivos, além de diminuir disponibilidade de umidade nos poros, o que dificulta a solubilização do CO₂ e diminui a possibilidade de carbonatação. A cura da pasta cimentícia proporciona maior grau de hidratação e por isso pode ter grande influência na carbonatação.

Temperaturas e pressões de cura mais elevadas propiciam um maior grau de hidratação da pasta cimentícia que leva a uma redução na permeabilidade e resistência ao ataque com ácido carbônico (Kutchko *et al.*,2007).

No campo operacional, se a cimentação de poços de petróleo não seguir as boas práticas recomendadas pela indústria ou apresentar anormalidades operacionais pode haver a cura das pastas em condições indesejadas. Propiciando assim a formação micro anulares, canalização e fissuras na pasta cimentícia, tornando um caminho para a difusão do CO₂ e carbonatação da pasta.

2.3.2.3 Composição da pasta cimentícia

Duguid and Scherer (2010) avaliaram a degradação de pastas cimentícias expostas ao gás carbônico. As amostras de pasta pura tinham relação água/cimento de 0,38 e as amostras de pasta com 6% de bentonita tinham relação água/sólidos de 0,70. Os resultados dos estudos indicaram que a adição da bentonita e da água extra fez com que a pasta cimentícia com maior teor de água apresentasse maior porosidade e degradasse mais rapidamente do que a pasta pura.

De acordo com Tasca (2012), as relações água/aglomerante (a/ag) mais baixas propiciam menor profundidade de carbonatação devido à maior compacidade do material, visto que o ingresso do CO₂ para o interior da matriz é dificultado. Já as relações a/ag mais altas propiciam maior profundidade de carbonatação devido ao maior tamanho de poros e maior interconectividade entre eles facilitando a difusão do CO₂ na matriz cimentícia.

Vieira (2003) apresentou resultados com o aumento considerável da profundidade do ataque ácido carbônico para maiores relações a/ag em seus ensaios de carbonatação acelerada.

As propriedades iniciais da pasta cimento afetam a evolução da frente de carbonatação. Pastas cimentícias com baixo teor de Portlandita e alta porosidade geralmente apresentam profundidade de penetração maior do que pastas cimentícias

com alto teor de Portlandita e baixa porosidade, visto nesse caso são produzidas zonas locais de calcita que reduzem a difusão de CO₂ na matriz (Bagheri *et al.*, 2018).

Para Vecchia (2012), Neves Junior (2014) e Costa (2018) a taxa de carbonatação é influenciada tanto pela permeabilidade e estrutura de poros da matriz cimentante quanto pelo conteúdo total de álcalis, hidróxido de cálcio e C-S-H.

A sedimentação de sólidos em pastas cimentícias pode influenciar diretamente os resultados da análise de carbonatação. Costa *et al.* (2017), através do teste de sedimentação, verificaram que seções de topos das pastas apresentaram maior carbonatação do que as seções de fundo das pastas após o período de 30 dias de ensaio. Devido à sedimentação, as seções de base apresentaram maiores massas específicas. Os autores ressaltaram também que a estabilidade de sedimentação deve ser um requisito para os estudos de carbonatação nos sistemas com cimento Portland. Os autores presumiram que a maior concentração de sólidos poderá resultar em “blindagem” da matriz da pasta cimentícia.

As adições minerais de menor granulometria depositam-se nos interstícios da pasta e aumentam a tortuosidade dos capilares, proporcionando o refinamento dos poros e a densificação da matriz alterando, assim, a velocidade de difusão, protegendo a pasta cimentícia contra os agentes agressivos (ISAIA, 1999).

Além disso, as partículas minerais atuam como pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação limitando, assim, a precipitação do hidróxido de cálcio em grandes cristais, propiciando também o refinamento do tamanho dos grãos (ROSSIGNOLO, 2005).

2.4 Materiais Pozolânicos

Materiais pozolânicos são materiais que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade cimentante. Entretanto, quando finamente divididos e em presença de água, são capazes de reagir com o hidróxido de cálcio (CH) à temperatura ambiente e formar compostos com propriedades cimentantes (ABNT NBR 12653, 2014).

A equação (18) exemplifica a reação pozolânica:



Ao consumir o hidróxido de cálcio, diminuindo a relação Ca / Si, a reação pozolânica cria uma cadeia mais longa de C-S-H, que aumenta as resistências das pastas cimentícias (Tiong *et al.*, 2018).

Além da ação química pelo consumo do CH, as pozolanas atuam de forma física denominada de efeito fíler, que consiste no preenchimento dos poros pelas partículas, proporcionando o refinamento dos poros.

São exemplos de materiais pozolânicos: a sílica ativa (também denominada sílica fume ou microssílica), sílica cristalina (submetida a temperaturas superiores a 110°C conforme relatado por Miranda, (1994)), cinza volante, cinza de casca de arroz, cinza de bagaço de cana de açúcar, metacaulim, entre outros.

Matrizes cimentícias com adição de pozolanas são resistentes à reação ácida devido

à hidratação adicional que reduz a permeabilidade da matriz da pasta cimentícia e também devido ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que reduz o pH e as taxas de reação química (Jeong et al, 2018; Zhang *et al.*, 2014). A reação de depleção de Ca^{2+} na carbonatação é majoritariamente dominada pela diferença entre o pH da matriz da pasta cimentícia ($\text{pH} \approx 12$) e a solução de CO_2 ($\text{pH} \approx 2,5$).

Descher *et al* (2013) analisaram a hidratação do cimento com Portland com 50% de cinza volante e concluíram que inicialmente houve formação de Portlandita, conforme esperado. Porém, após determinado tempo de cura foi observada a redução do conteúdo de portlandita (CH), comprovando o seu consumo através da reação pozolânica. O início da reação pozolânica foi antecipado pelo aumento da temperatura. Para os ensaios a 23°C de temperatura, o consumo de CH ocorreu a partir de 7 dias de cura. Já para os ensaios a 50°C, o consumo de CH ocorreu a partir de 2 dias de cura.

A utilização de pozolanas devido ao consumo de CH leva à formação de C-S-H com baixa relação C/S e essa redução faz com que a descalcificação ocorra preferencialmente no C-S-H de maior relação C/S formado pela hidratação do cimento (PAIVA, 2016).

Brandl *et al.* (2011) analisaram a permeabilidade de sistemas de pasta curadas por 96h nas condições de 20,7 MPa (3.000 psi) e 149°C (300°F). O sistema de pasta pozolânico apresentou menor permeabilidade (0,00021mD ou $20,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) que o sistema de pasta convencional (0,00032 mD ou $31,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$). Os autores não comentaram qual tipo de pozolana foi utilizada. Foi observado também que ambos os sistemas de pasta apresentaram aumento de permeabilidade após 60 dias de carbonatação. A pasta pozolânica teve sua permeabilidade aumentada para 0,00442 mD ($43,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) e a pasta convencional para 0,00375mD ($37 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

Os autores verificaram que o sistema de pasta pozolânico apresentou menor teor de carbonato de cálcio (40%) do que o sistema de pasta convencional (60%) após 60 dias de ensaio. Ambos os sistemas apresentaram elevada resistência à compressão antes e após a exposição ao gás carbônico. Com relação à resistência a tração, foi notado um aumento de 30% para o sistema pozolânico e 70% para o sistema convencional após o ensaio. Através de microscopia eletrônica, foi observado que durante a hidratação do sistema pozolânico, formou-se um filme de C-S-H na superfície da pozolana que serve como um núcleo cristalino para crescimento futuro de fases de C-S-H, resultando em uma bainha densa de C-S-H em volta da pozolana. Após 6 meses de exposição ao CO_2 , a bainha densificada com fases de C-S-H permaneceu inalterada. A densa fase de C-S-H é compacta, resultando em maior durabilidade sob exposição de CO_2 (Brandl *et al.* ,2011).

Jeong et al (2018) quantificaram as reações de carbonatação em pasta cimentícia preparada com cimento classe G com razão água/cimento de 0,38 sem nanossílica e com adição de 2% de nanossílica em relação ao peso de cimento, expostas ao CO_2 após diferentes condições de cura. As amostras que continham nanossílica exibiram valores de profundidade de carbonatação aproximadamente 20% menores do que aqueles sem a nanossílica. As amostras curadas sob maiores condições de temperatura e pressão, que podem propiciar matriz de pasta cimentícia mais densa, apresentaram menores profundidade de carbonatação.

2.4.1 Sílica Ativa

A sílica ativa é um exemplo de material pozzolânico que atua de forma química, consumindo o CH e formando C-S-H, e de forma física, devido ao seu pequeno tamanho de partículas, proporcionando o refinamento dos poros que pode contribuir para aumento da resistência do material.

Vitorino (2017) analisou a hidratação de pastas cimento Portland classe G contendo 32% de sílica ativa e observou através de análises térmicas e de difração de raios-X que houve o consumo total do Ca(OH)_2 pela ação pozzolânica da sílica ativa a partir do segundo dia.

Rossignolo (2003) adicionou sílica ativa em até 15% em relação à massa de cimento Portland e analisou o efeito na microestrutura de pastas cimentícias. Os resultados indicaram que as pastas com adição de sílica ativa, em relação à pasta sem adição, apresentaram redução da quantidade de poros entre 0,05 μm e 0,2 μm e aumento da quantidade de poros entre 0,004 μm e 0,05 μm . Além do refinamento dos poros, a redução da porosidade em relação à pasta de referência ao adicionar 10% de sílica ativa foi de 23%.

Rossignolo (2003) também observou redução da quantidade de CH nas pastas com adição de sílica ativa. A redução da intensidade de pico da CH em relação à pasta de referência ao adicionar 10% de sílica ativa foi de 34%.

Tasca (2012) estudou a influência da adição de materiais pozzolânicos em carbonatação natural do concreto. O autor constatou que em todas as relações a/ag estudadas, o concreto de referência apresentou menor profundidade de carbonatação do que em concretos com adições pozzolânicas.

Paiva (2016) observou que a produção de carbonatos nos concretos convencionais foi maior quando se utilizou pozolana e atribuiu isso à redução da reserva alcalina, decorrente da substituição de cimento. Quanto maior o teor de substituição, menor a quantidade de hidróxido de cálcio presente. Os resultados mostraram que as mudanças ocorreram efetivamente na faixa da borda dos corpos de prova, com pouca alteração nas faixas do meio e do centro das amostras, devido à possível redução do tamanho de poros que o concreto de alto desempenho apresentou.

Kulakowski (2002) observou consumo de hidróxido de cálcio à medida que se aumentou o teor de adição de sílica ativa no concreto. Para teores de 10% de adição de sílica ativa ocorreu um consumo médio de 28% do CH e para teores de 20% de adição de sílica ativa ocorreu consumo médio de 56% do CH. O autor não observou carbonatação significativa para as relações a/ag inferiores a 0,45, em todos os níveis de adição de sílica ativa. Entretanto, foi observado aumento da profundidade de carbonatação nas relações a/ag acima de 0,55, principalmente quando se aumentou o teor de sílica ativa.

Vieira (2003), ao estudar o efeito da adição de sílica ativa na carbonatação de concreto não observou carbonatação para relações a/ag igual a 0,4, independente do teor de sílica. Já para relações a/ag acima de 0,55 houve carbonatação e o seu efeito foi mais acentuado quanto maior o teor de sílica. O autor concluiu que, isoladamente, a sílica

não apresenta efeito significativo na profundidade de carbonatação, sendo influenciada também pela relação a/ag e a estrutura porosa do concreto.

Os resultados obtidos por Vieira (2003), Kulakowski (2002), Tasca (2012) e Paiva (2016) exemplificam a argumentação de Gjorv (1995) de que o fato da sílica ativa diminuir o teor de hidróxido de cálcio não necessariamente significa aumento da taxa de carbonatação pois ela é influenciada também pela microestrutura da matriz cimentícia.

2.5 Látex SBR

O látex é composto de partículas poliméricas com uma grande variedade de monômeros, polymerizados por emulsões. A estrutura química do látex estireno-butadieno é apresentada na figura 7.

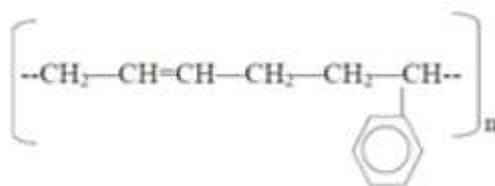


Figura 7: Estrutura Química do Látex (Rocha, 2010).

Os aditivos a base de látex são bastante utilizados nas pastas para cimentação de poços petrolíferos com intuito de conter a migração de gás (ROCHA, 2010).

Vitorino (2017) analisou o Látex SBR através de perfil térmico até 1000°C e obteve informações similares ao obtido por Oliveira (2011) com perda mássica de aproximadamente 70% até 150°C devido à evaporação da água, emulsificantes e estabilizadores do látex e perda mássica de aproximadamente 29,5% entre 330°C e 465°C devido à degradação do polímero.

Oliveira (2011) também analisou o látex SBR através da termogravimetria (TG/DTG) até 500°C. Foram observados dois eventos: perda mássica de aproximadamente 55% até 150°C devido à volatilização da água utilizada para manter o látex em suspensão e perda mássica de aproximadamente 36% entre 330°C e 500°C devido à degradação do polímero, conforme apresentado pela figura 8.

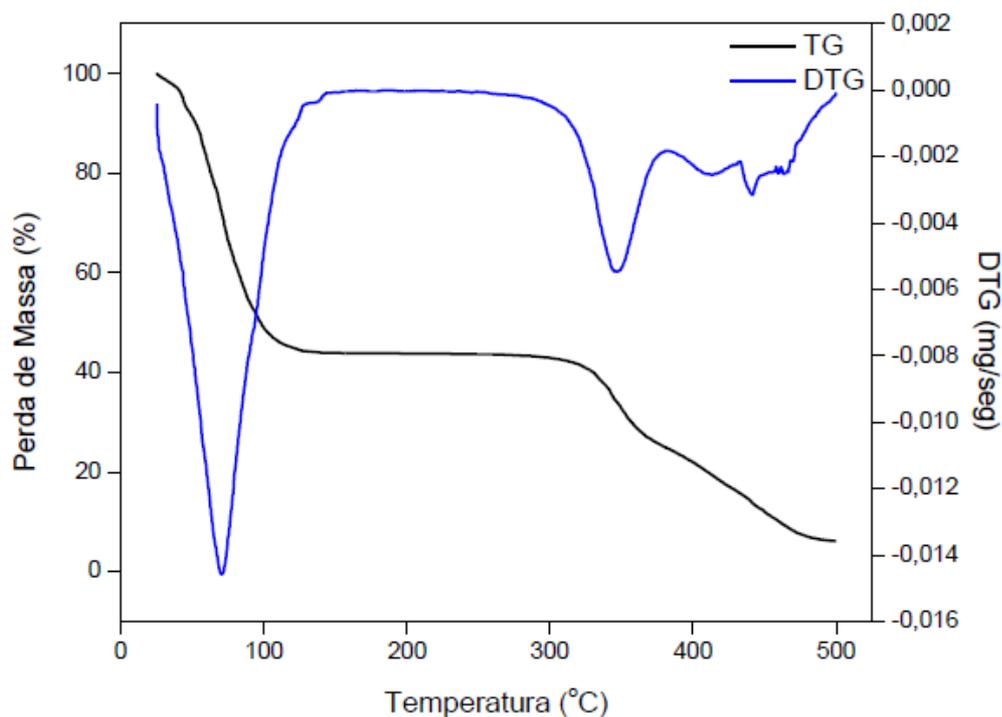


Figura 8: Curva de TG/DTG para o látex SBR, Oliveira (2011).

Segundo Ohama (1995), nas matrizes cimentícias modificadas com polímero as partículas poliméricas coalescem e formam um filme sobre o cimento anidro e o cimento hidratado envelopando-os conforme a figura 9. Os polímeros preenchem os poros reduzindo a porosidade, o tamanho dos poros, a permeabilidade e também conferem menor filtrado API (ROSSIGNOLO, 2005; OLIVEIRA,2011).

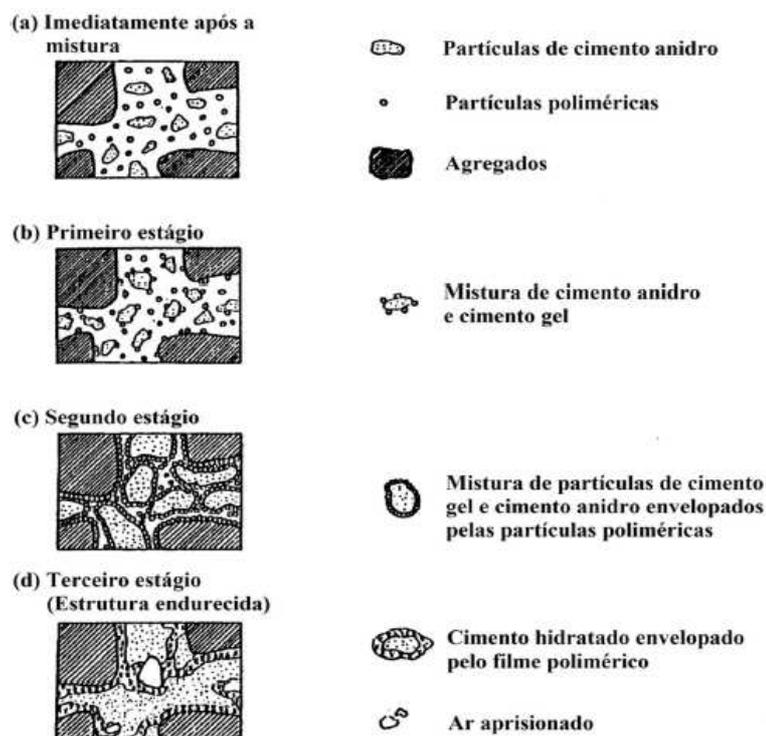


Figura 9: Ilustração do envelopamento do polímero durante a hidratação do cimento (VITORINO,2017; adaptado de OHAMA, 1995).

Durante a formação do filme polimérico pode haver interações entre grupamentos do polímero com os íons de cálcio ou na superfície do C-S-H presentes na matriz da pasta cimentícia (OHAMA,1995). O aprisionamento dos íons Ca^{2+} livres, liberados no processo de hidratação do cimento, pelo grupo carboxílico do polímero no estado ainda fresco, pode explicar a redução do teor de CH das pastas cimentícias com uso de polímero.

Vitorino (2017) analisou a hidratação de pastas cimento Portland classe G com substituição parcial das massas de materiais cimentantes em até 5,9% de copolímero presente no látex e verificou que a presença do látex limitou a hidratação e formação de produtos, em relação à amostra de referência. A quantidade de fases formadas entre 200°C e início de desidroxilação da portlandita (370°C) foi reduzida em até 12%; a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi reduzida em até 18%. O autor verificou também que as pastas contendo SBR apresentaram um acréscimo de massa entre ~375 e 415°C que pode ser atribuído a formação de coque, derivado de reações entre o gás de arraste e a decomposição dos copolímeros e das fases inorgânica do cimento.

Oliveira (2011) avaliou o comportamento de sistemas de pastas cimentícias Portland sem adição e com adição de látex SBR (dispersão aquosa de copolímero de estireno e butadieno) com 40% em relação à massa de cimento. Foi verificada uma forte tendência de redução do teor de Portlandita com o aumento da concentração de látex. O sistema de pasta sem adição de látex apresentou cerca de 42% de CH, já a pasta com 1,5 gpc (200,64 L/m³) de látex apresentou cerca de 32% de CH e a pasta com 2 gpc (267,52 L/m³) de látex apresentou cerca de 30% de CH. Os resultados também mostram que há um limite de atuação do látex para a redução da CH.

Rossignolo (2003) analisou o efeito da adição de látex estireno-butadieno (SBR) na microestrutura de pastas cimentícias solidificadas. Os resultados de porosimetria por Intrusão de Mercúrio indicaram que as pastas cimentícias com adição de Polímero apresentaram redução da quantidade de poros entre 0,04 µm e 0,2 µm e aumento da quantidade de poros entre 0,005 µm e 0,04 µm, em relação à pasta sem adição. A redução da porosidade em relação à pasta de referência ao adicionar 15% de massa de sólidos do polímero foi de 26%. A redução do diâmetro de poros com a adição de polímero pode ser atribuída ao preenchimento dos vazios pelo filme polimérico durante a coalescência do látex. O autor também verificou redução da quantidade de CH nas pastas com adição de polímero. A redução da intensidade de pico da CH em relação à pasta de referência ao adicionar 15% de polímero foi de 29%.

O copolímero estireno-butadieno é uma borracha bastante difundida e bastante estável o que a torna uma excelente opção para materiais cimentícios de baixo módulo de elasticidade e melhoras na capacidade de deformação.

A adição de SBR a matrizes cimentícias tende a reduzir a resistência à compressão destes materiais, em geral devido à baixa resistência sob compressão do SBR em relação ao cimento e também devido a incorporação de ar na matriz de pasta cimentícia (VITORINO, 2017). O autor verificou redução de até 30% nos valores de resistência à compressão das pastas com SBR em relação à pasta de referência.

Oliveira (2011) também verificou tendência de redução da resistência à compressão

e nos valores dos módulos elásticos e maior deformação dos materiais devido ao aumento da concentração do polímero. Foi observado também que o látex aumentou o número de poros na superfície de fratura dos corpos de prova, fator que reduz a resistência à compressão.

2.6 Sílica Cristalina 325#

A sílica cristalina 325# é um mineral composto basicamente de quartzo (SiO_2) e é considerada um material pozolânico quando submetidas a temperaturas superiores a 110°C (230°F) (Miranda, 2008).

Na hidratação do cimento em temperaturas superiores a 110°C , ocorre a formação do α -silicato dicálcico hidratado ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) que é resultado da conversão do C-S-H (cuja razão $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ é cerca de 1,5 e é estável até 110°C) em presença de excesso de hidróxido de cálcio (CH), sob influência da temperatura. Devido à elevada permeabilidade e porosidade e baixa resistência desse composto, ocorre o fenômeno de regressão da resistência da pasta cimentícia e aumento da permeabilidade. Pode-se reduzir o efeito da regressão da resistência da pasta cimentícia reduzindo-se a razão $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ por meio da adição da sílica. A adição de 30% a 40% de sílica em relação à massa de cimento reduz a razão $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ para aproximadamente 1, resultando na formação de tobermorita ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) e xonotlita ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$), que consistem de produtos cristalinos de baixa permeabilidade e alta resistência à compressão. Portanto, a sílica 325# é usualmente misturada ao cimento para as cimentações de poços de petróleo em temperaturas superiores a 110°C para que se evite a diminuição da resistência à compressão da pasta cimentícia endurecida (Miranda, 2008 e 1994).

Os produtos à base de silicato de cálcio formados na hidratação do cimento, em função da temperatura e da razão $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ presente na mistura cimentícia, são apresentados na Figura 10.

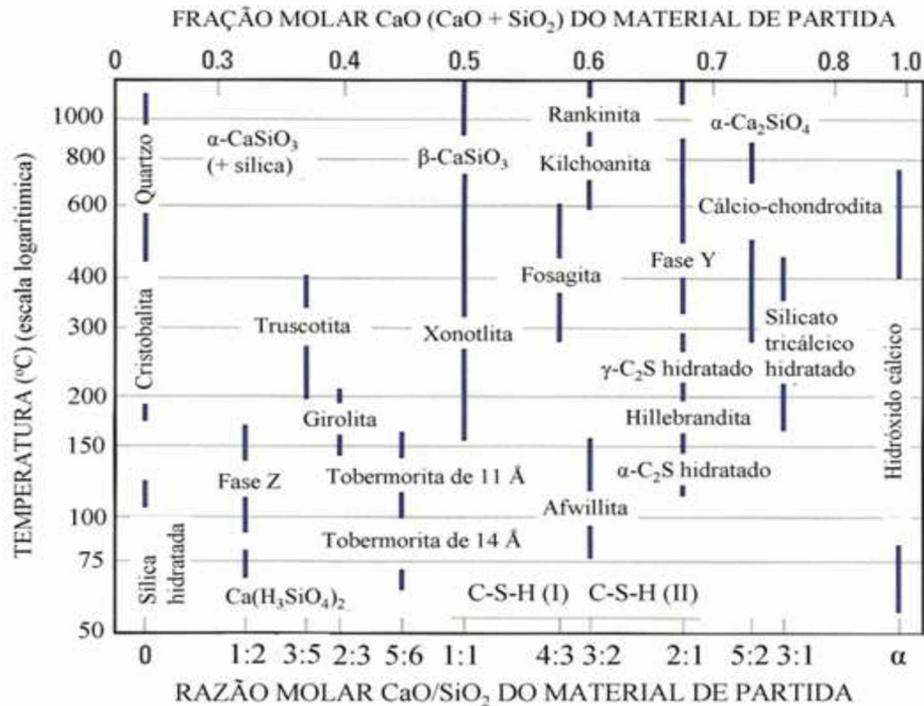


Figura 10: Condição de formação de compostos de silicato de cálcio (NELSON e GUILLOT, 2006 APUD Miranda, 2008).

As temperaturas dos reservatórios do pré-sal são inferiores a 110°C (230°F). Entretanto, com base em estudos obtidos na literatura, acredita-se que o menor teor de material cimentício reduzirá a formação de Portlandita por volume de pasta cimentícia após a reação de hidratação e conseqüentemente poderá diminuir a ocorrência da carbonatação. Dessa forma, a fim de otimizar a utilização de um cimento já em utilização pela indústria, a sílica cristalina 325# foi escolhida como material substituinte parcial do cimento nas formulações de pastas cimentícias dos poços em ambiente com CO₂ a fim de mitigar o efeito da degradação da pasta cimentícia endurecida devido à reação de carbonatação.

3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

O cimento Portland CPP classe G com alta resistência a sulfatos (ARS) foi utilizado para as formulações das pastas cimentícias denominadas PR, PR+L e PR+SA. Já o cimento Portland CPP classe G com alta resistência a sulfatos (ARS) com a adição de 39% de sílica cristalina 325# foi utilizado para a formulação da pasta cimentícia denominada PR+S. Ambos os cimentos foram fabricados pela empresa Lafarge Holcim, em Cantagalo-RJ.

A caracterização das propriedades físico-químicas dos cimentos (CPP-ARS classe G e CPP-ARS classe G com sílica 325#) foi realizada conforme *API Specification 10A* (2010) e *ABNT NBR 9831* (2006).

3.1 Cimento Portland CPP-ARS classe G

O cimento CPP classe G ARS foi proveniente da Batelada 010 com data de fabricação em 11/05/2016.

As fases cristalinas presentes no cimento foram obtidas por meio do ensaio de difratometria de raios X (DRX) associado à técnica de Rietveld. Foi utilizado o difratômetro Rigaku de marca Miniflex II com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a 30 kV and 15 mA. As varreduras foram realizadas no intervalo de 2-72° (2 Θ), com passo angular de 0,02°, conforme mostrado pela Figura 11.

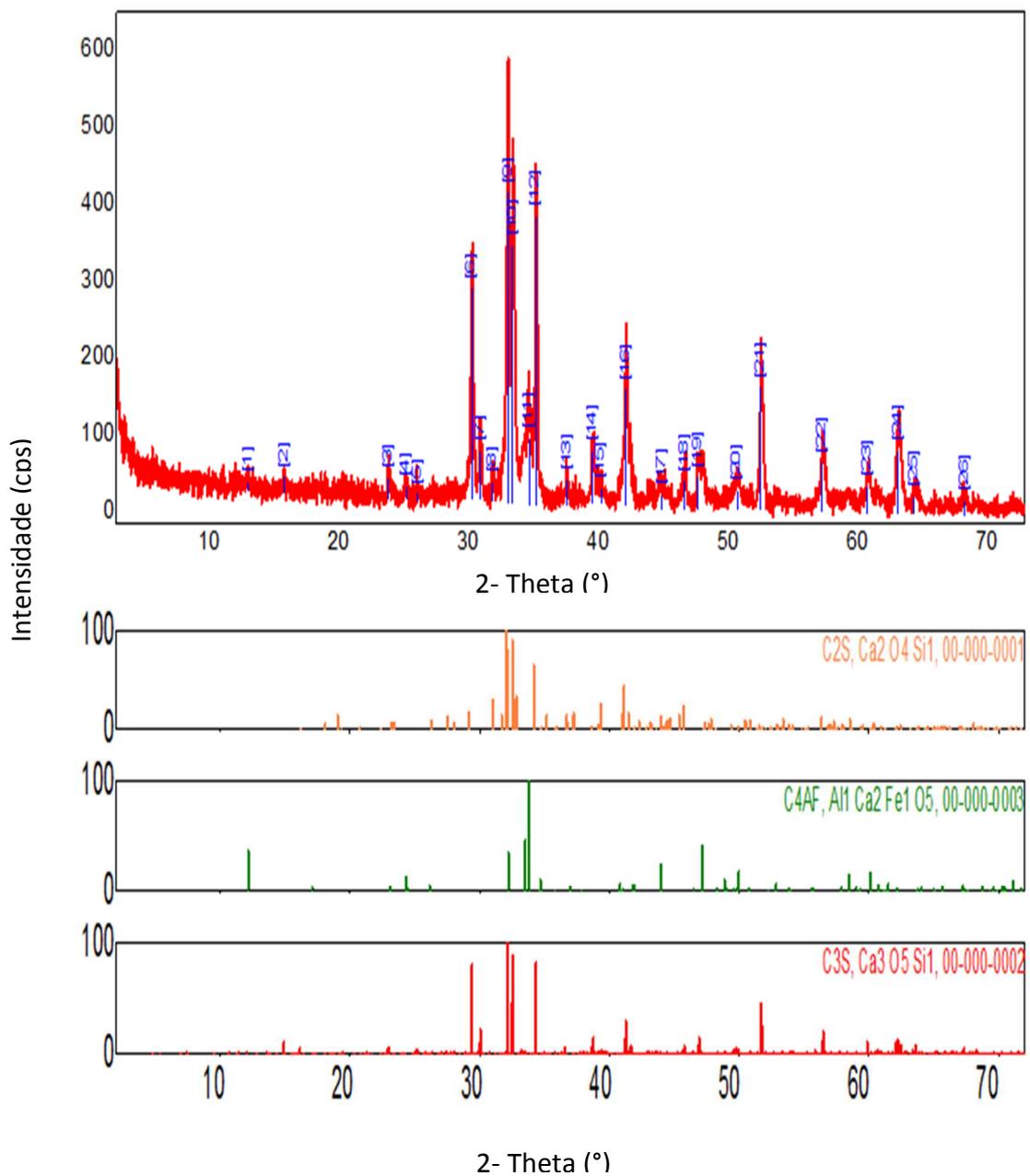


Figura 11: Difratoograma de raios X do cimento Portland CPP classe G.

O teor das fases anidras obtida pela técnica Rietveld, a composição química e demais informações do cimento anidro estão apresentados na apresenta Tabela 1.

Tabela 1: Composição química, Bogue, massa específica e Blaine do cimento Portland CPP classe G ARS.

Cimento Portland CPP classe G ARS					
Composto	Teor (%)¹	Fase	Teor (%)¹	Teor(%)²	Bogue(%)
CaO	64,11	C ₃ S	55	61	62,6
SiO ₂	21,9	C ₂ S	19,5	23,5	15,5
Al ₂ O ₃	3,79	C ₃ A	2,5	-	2,5
Fe ₂ O ₃	4,47	C ₄ AF	14	15,5	13,6
SO ₃	2,64	Outras informações¹			
K ₂ O	0,35	Massa específica		3,16g/cm ³	
Na ₂ O	0,17	Volume Absoluto		0,316 l/kg	
		Superfície específica Blaine		2980 cm ² /g	

¹Medido pelo fabricante.

²Medido pelo CENPES/Petrobras através da técnica de Rietveld.

É possível calcular o teor de gesso do cimento através do teor de SO₃ obtido pela análise química supondo que todo o sulfato advém do gesso (CaSO₄.2H₂O). Considerando o cálculo estequiométrico da reação de desidratação do gesso, cuja massa molar é 172g/mol, em SO₃ cuja massa molar é 80g/mol, o teor de gesso adicionado ao cimento é equivalente ao percentual de SO₃ multiplicado por 2,15 (resultado da razão molar 172/80). Como pode ser visto na Tabela 1, o teor indicado pela análise química foi de 2,64% de SO₃. Portanto, o teor de gesso calculado por essa premissa foi cerca de 5,68%.

O cimento CPP Classe G ARS também foi submetido à análise termogravimétrica para quantificação das fases presentes no cimento. Para o ensaio foi utilizado o equipamento SDT Q600 da *TA Instruments* com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura variando de 35 °C até 1000 °C, fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, cadinho aberto de platina e aproximadamente 10 mg de amostra. O resultado da análise térmica indicou pequeno sinal de pré-hidratação e carbonatação com pequenas perdas de massa e picos na DTG em 394°C referente à desidratação da Portlandita e em 631°C referente à decomposição do carbonato de cálcio. A perda de massa total foi de 2,1% com massa residual de aproximadamente 98% a 1000°C, conforme pode ser visto na Figura 12.

Diferentemente dos ensaios termogravimétricos, as fases gesso, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio não foram identificadas no ensaio de DRX provavelmente devido às diferentes condições de armazenamento das amostras visto que os ensaios foram realizados em laboratórios diferentes e em diferentes datas.

O pico em torno de 102°C observado na análise térmica provavelmente é devido à desidratação do gesso (CaSO₄.2H₂O). Com a perda de massa de água devido à desidratação do gesso obtida na análise térmica e considerando o cálculo estequiométrico da sua reação (massa molar do gesso de 172g/mol e massa molar

da água de 18g/mol), pode-se estimar também o teor de gesso adicionado ao cimento multiplicando o percentual de perda de água obtido na TG/DTG por 4,777 (resultado da razão molar 172/36), conforme realizado por *Dweck et al.* (2009). Como pode ser visto na Figura 12, a perda de massa de água devido à desidratação do gesso foi de aproximadamente 0,3%. Portanto, o teor de gesso calculado por essa premissa foi cerca de 1,45%.

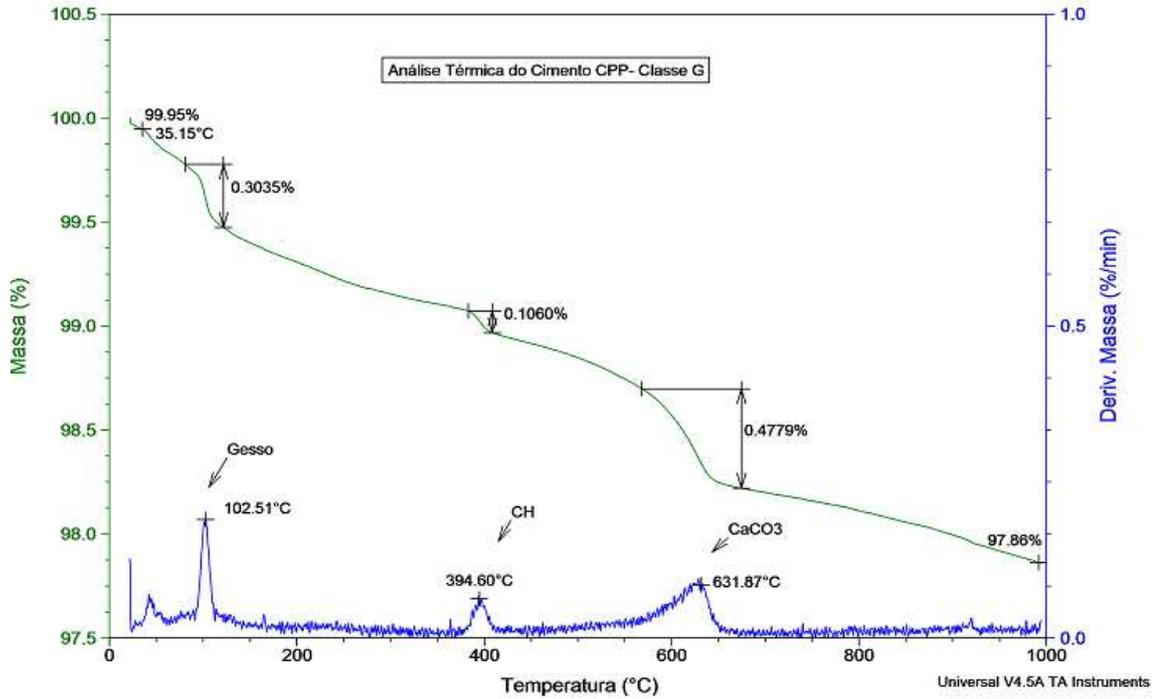


Figura 12: Análise térmica do cimento CPP- Classe G ARS.

A Figura 13 mostra a distribuição granulométrica do cimento CPP classe G obtida por diluição da amostra em álcool isopropílico no equipamento de marca CILAS modelo 1190 Líquido com 100 classes de faixa entre 0,04 μm a 2.500 μm com tempo de ultrassom em 60s. O CPP classe G apresentou tamanho médio de partículas de 20,63 μm .

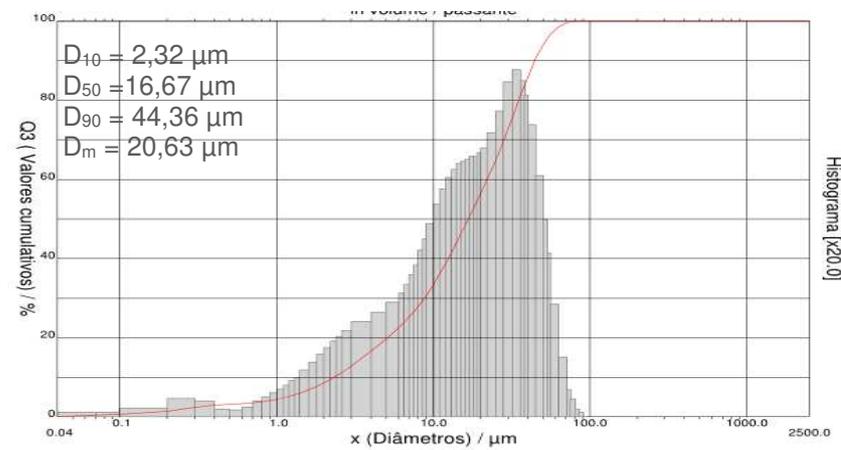


Figura 13: Distribuição Granulométrica do Cimento CPP-G . Massa Passante (%) x Tamanho das Partículas (μm).

3.2 Cimento Portland CPP-ARS classe G com sílica 325#

O Cimento com sílica cristalina do tipo 325# foi fabricado com a adição de 39% de sílica cristalina 325# ao cimento CPP Classe G -ARS e foi proveniente do lote de produção -Batelada 001- com data de fabricação em 20/08/2015.

A sílica cristalina 325# é composta por 99% de SiO₂. A nomenclatura #325 significa dizer que 90% das partículas desse material devem passar pela peneira de malha 325 com abertura de 44 µm.

As propriedades da Sílica Cristalina e do Cimento podem ser vistas na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2: Características físicas da Sílica Cristalina 325#.

Sílica 325# (areia de quartzo)	
Teor massa SiO ₂	99,05%
Perda ao Fogo	0,15%
Densidade	2,65 g/cm ³
Resíduo na Peneira	
150µm(100mesh)	0%
75µm (200mesh)	0,8%
44µm (325mesh)	9,4%

Tabela 3: Composição do Cimento usado para fabricar o Cimento com sílica 325#.

Cimento Portland CPP classe G ARS	
Composto	Teor (%)
CaO	64,37
SiO ₂	19,98
Al ₂ O ₃	3,57
Fe	4,3
SO ₃	2,73
K ₂ O	0,32
MgO	1

As fases cristalinas presentes no cimento com sílica foram obtidas através do ensaio de difratometria de raios X (DRX) associado à técnica de Rietveld, nas mesmas condições da caracterização do cimento CPP-G. O difratograma é mostrado pela Figura 14.

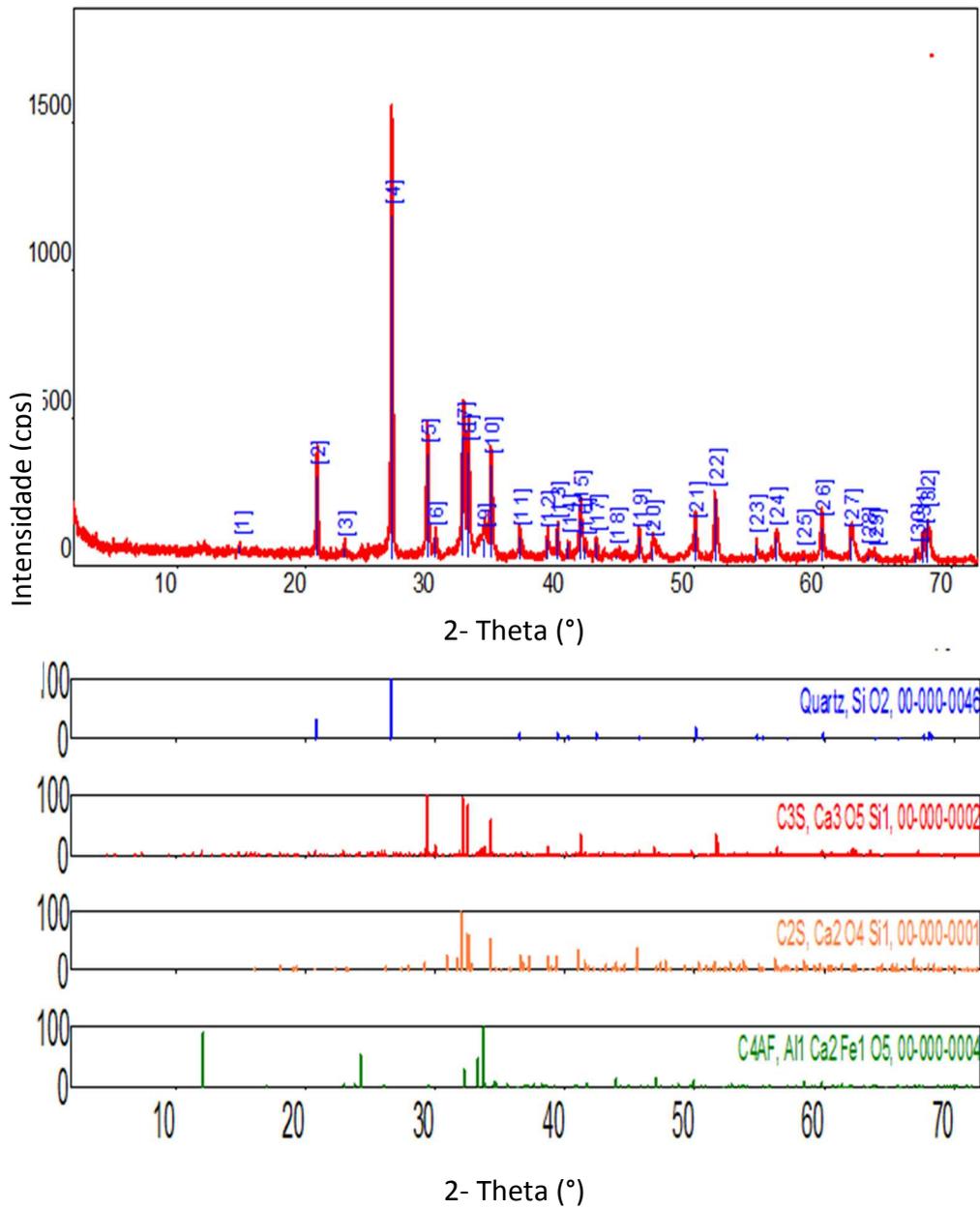


Figura 14: Difratoograma de raios X do Cimento com sílica 325#.

A quantificação das fases cristalinas realizada através da técnica de Rietveld e pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: Quantificação das Fases cristalinas do Cimento com sílica 325# realizada pelo CENPES/Petrobras através da técnica de Rietveld.

Cimento com sílica 325#	
Fase	Teor ¹(%)
C ₃ S	59,5
Quartzo	31,8
C ₂ S	7
C ₄ AF	1,8

O teor de sílica do Cimento com sílica 325# foi calculado conforme ensaio descrito no PROCELAB (2005). Nesse ensaio 1,35g de amostra do Cimento com sílica 325# foi dispersa em 10mL de água e acidificados com 10mL de ácido clorídrico (em concentração mínima de 32%). A massa remanescente após a filtragem e secagem do resíduo foi utilizada para o cálculo do teor de sílica, conforme equação (19).

$$TS = \left(\frac{m_i}{m_t - m_i} \right) \times 100 \quad (19)$$

Onde:

TS é o teor de sílica (%),

m_i é a massa insolúvel ao ácido (g),

m_t é a massa do cimento com sílica (g).

Apesar do teor de sílica (quartzo) do cimento obtido pelo ensaio de DRX ter sido 31,8%, o ensaio de acidificação obteve média de 39% após 6 ensaios com coeficiente de variação de 1,2%. Dessa forma, devido à elevada confiabilidade do ensaio de acidificação, foi considerado o percentual de 39% nos cálculos de otimização de pastas.

O cimento com sílica também foi submetido à análise termogravimétrica para quantificação das fases presentes na mistura e apresentaram resultados similares ao cimento CPP classe G. A análise apresentou picos referentes à desidratação do gesso em torno de 102°C, à desidratação da Portlandita em 392°C e à decomposição do carbonato de cálcio em torno de 618°C. A perda de massa total foi de 1,59% com massa residual de aproximadamente 98% a 1000°C, conforme pode ser visto na Figura 15.

Diferentemente do ensaio de termogravimetria, as fases de gesso, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio do cimento com sílica (assim como do cimento classe G) também não foram identificadas no ensaio de DRX. Provavelmente devido às

diferentes condições de armazenamento das amostras, visto que os ensaios foram realizados em laboratórios e dias diferentes.

A perda de massa de água devido à desidratação do gesso (com pico em torno de 102°C) foi cerca de 0,33%. Portanto, o teor de gesso calculado para esse cimento foi cerca de 1,58%.

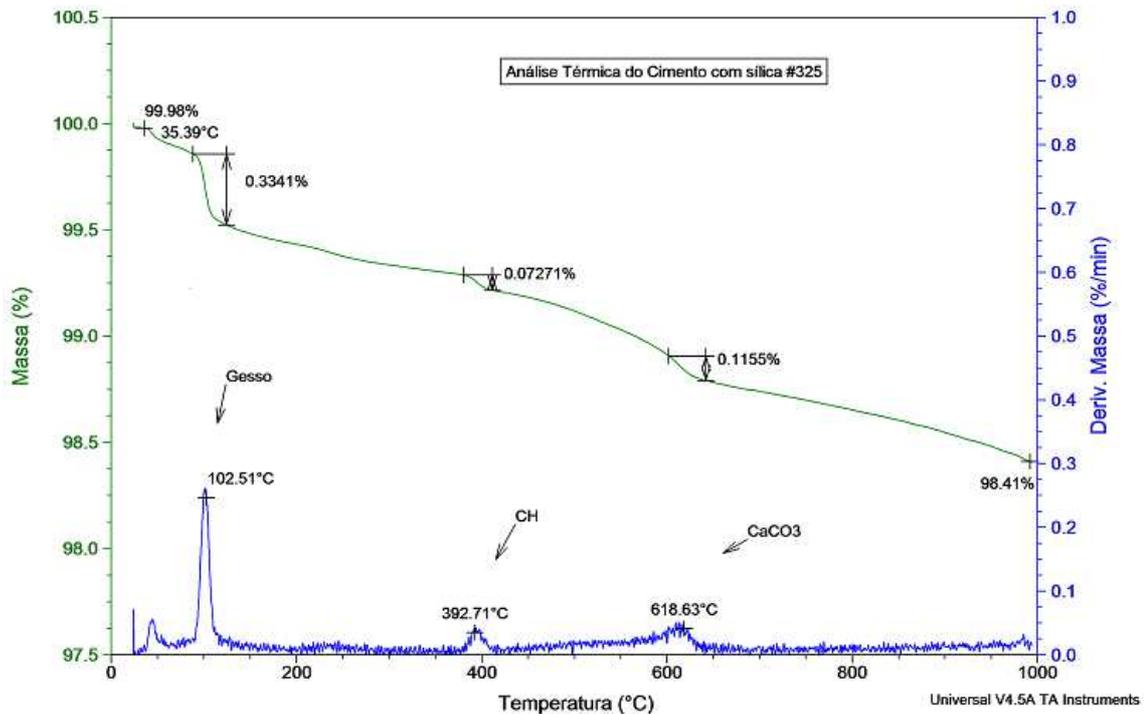


Figura 15: Análise termogravimétrica do cimento com sílica 325#.

Os resultados de análise térmica indicam que tanto o cimento quanto o cimento com sílica pouco se degradam na faixa de temperatura utilizada no ensaio térmico (até 1000°C) e, portanto, não apresenta picos relevantes nessas análises. Dessa forma, não ocasionará dificuldades na interpretação dos ensaios de análise térmica das pastas cimentícias.

A Figura 16 mostra a distribuição granulométrica do Cimento com sílica 325# cujo procedimento foi similar ao utilizado no cimento CPP classe G. O diâmetro médio obtido foi de 20,11 µm.

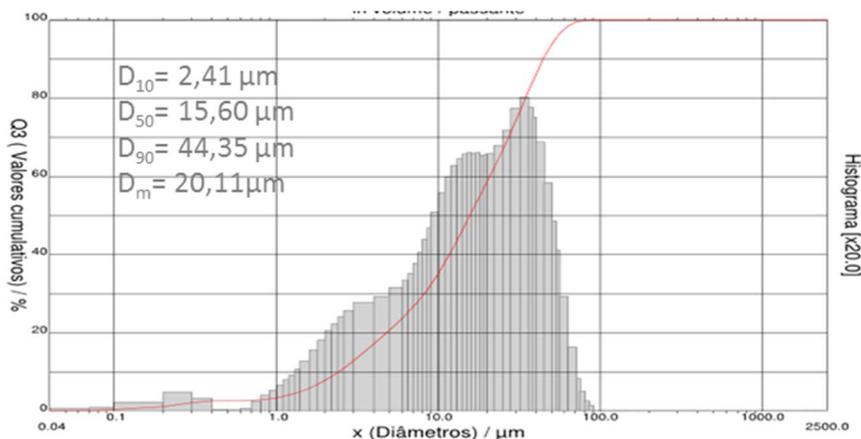


Figura 16: Distribuição Granulométrica do Cimento com sílica 325#. Massa Passante (%) tamanho das Partículas (μm).

Nota-se que a granulometria do cimento com sílica 325# foi bastante similar à granulometria do Cimento CPP-G, indicando que a substituição do cimento pela sílica 325# não trouxe alterações significativas na granulometria na granulometria da mistura. Conforme visto por Miranda (2018), a sílica 325# possui distribuição granulométrica muito parecida com a do cimento, o que não favorece o empacotamento das partículas e refinamento dos poros.

A granulometria da sílica 325# pura apresentada pelo fabricante do cimento com sílica 325# foi de $D_{90}=44 \mu\text{m}$ o que reforça os resultados obtidos para a granulometria do cimento com sílica 325# realizado para esse experimento.

3.2 Aditivos e Adições

Os aditivos químicos utilizados para ajustar as formulações das pastas cimentícias de acordo com as propriedades requeridas para a cimentação de poços petrolíferos foram: antiespumante, dispersante, controlador de filtrado, retardador e viscosificante.

Além dos aditivos químicos, cada formulação foi preparada com uma adição específica de acordo com o que se desejava estudar. O aditivo químico látex foi utilizado para o preparo da pasta cimentícia PR+L; a sílica ativa foi utilizada para o preparo da pasta PR+SA; e a sílica cristalina 325# foi utilizada para a fabricação do cimento com sílica que foi utilizado para o preparo da pasta PR+S.

A composição de cada formulação será mostrada no planejamento experimental.

Todos os aditivos químicos citados foram fornecidos pela Schlumberger e suas principais características foram obtidas em suas fichas técnicas e são apresentadas da Tabela 5 a Tabela 10.

Tabela 5: Ficha técnica do antiespumante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.

Antiespumante	
Função Secundária	NA
Efeito Secundário	NA
Componente	Polímero orgânico de sílica
Estado físico	Líquido
Teor de água (%)	70
Teor de sólido (%)	30
Massa Específica (g/cm ³)	1
Volume Absoluto (gal/lb)	0,120
Temperatura de Atuação	NA
Concentração Recomendada	0,02 a 0,05 gpc (2,7 a 6,7 l/m ³)
Restrições ao uso	NA

Tabela 6: Ficha técnica do dispersante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.

Dispersante	
Função Secundária	NA
Efeito Secundário	Efeito retardante
Componente	Orgânicos e surfactantes
Estado físico	Líquido
Teor de água (%)	60
Teor de sólido (%)	40
Massa Específica (g/cm ³)	1,24
Volume Absoluto (gal/lb)	0,097
Temperatura de Atuação	NA
Concentração Recomendada	0,02 a 0,4 gpc (2,7 a 53,5 l/m ³)
Restrições ao uso	NA

Tabela 7: Ficha técnica do controlador de filtrado utilizado nas pastas cimentícias.

Controlador de Filtrado	
Função Secundária	Redutor de água livre
Efeito Secundário	Efeito viscosificante e Anti- sedimentante
Componente	2-propenamida
Estado físico	Líquido
Teor de água (%)	85
Teor de sólido (%)	15
Massa Específica (g/cm ³)	1,32
Volume Absoluto (gal/lb)	0,111
Temperatura de Atuação	80 a 410°F (27°C a 210°C)
Concentração Recomendada	0,1 a 0,8 gpc (13,4 a 107 l/m ³)
Restrições ao uso	NA

Tabela 8: Ficha técnica do polímero estireno butadieno (SBR) utilizado nas pastas cimentícias.

Controlador de Gás (Látex)	
Função Secundária	Controlador de filtrado
Efeito Secundário	Leve efeito retardante
Componente	Polímero Estireno Butadieno (SBR)
Estado físico	Líquido
Teor de água (%)	50%
Teor de sólido (%)	50%
Massa Específica (g/cm ³)	1,02
Volume Absoluto (gal/lb)	0,118
Temperatura de Atuação	100 a 250°F (38°C a 121°C)
Concentração Recomendada	0,5 a 3 gpc (66,8 a 401 l/m ³)
Restrições ao uso	Não deve ser usado em pastas com fração de sólidos menor que 37%

Tabela 9: Ficha técnica do retardador utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.

Retardador	
Função Secundária	NA
Efeito Secundário	Efeito Dispersante
Componente	Lignosulfonato de cálcio
Estado físico	Líquido
Teor de água (%)	50%
Teor de sólido (%)	50%
Massa Específica (g/cm ³)	1,26
Volume Absoluto (gal/lb)	0,095
Temperatura de Atuação	<185°F (<85°C)
Concentração Recomendada	0,02 a 0,4 gpc (2,67 a 53,5 l/m ³)

Tabela 10: Ficha técnica do viscosificante utilizado nas pastas cimentícias, com suas propriedades físico-químicas.

Viscosificante	
Função Secundária	Redutor de água livre
Efeito Secundário	NA
Componente	Sílica cristalina
Estado físico	Sólido
Teor de Sólido (%)	100
Massa Específica (g/cm ³)	2,53
Volume Absoluto (gal/lb)	0,047
Concentração Recomendada	0,1% a 1,5% em relação à massa de cimento
Restrições ao uso	NA

A sílica ativa utilizada nessa dissertação foi a Silmix fabricada pela Camargo Corrêa Metais e suas características são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Características da sílica Ativa, utilizado na pasta PR+SA.

Sílica Ativa	
Função Principal	Agente pozolânico
Base Química	Dióxido de Silício
Estado físico	Sólido (Pó ultrafino)
Massa Específica (g/cm ³)	2,2
Volume Absoluto (gal/lb)	0,054
Temperatura de Atuação	< 302°F (<150°C)
Concentração Recomendada	2 a 15% em relação à massa de cimento
Instruções de Uso	Misturar a sílica ativa com os demais componentes do ainda secos. O produto deve ser usado em conjunto com um aditivo superplastificante para reduzir o consumo excessivo de água,

A metodologia de diluição da amostra em álcool isopropílico para determinação da distribuição granulométrica dos cimentos anidros também foi aplicada com a sílica ativa. Os resultados obtidos nesse ensaio não foram satisfatórios pois mostraram a sílica ativa com granulometria próxima da granulometria do cimento.

De acordo com a revisão da literatura, é sabido que a sílica ativa possui granulometria mais fina que a do cimento. Vitorino (2017) realizou ensaio de granulometria com a sílica ativa da mesma fabricante que a desta dissertação, porém utilizando um sedígrafo, e obteve tamanho de partículas D_m de 0,4 μm e o D_{80} igual a 2 μm .

A sílica ativa é um material bastante hidrofílico e devido às condições de armazenamento pode ocorrer a absorção de água e aglomeração da amostra. Dessa

forma, foi realizado o ensaio de distribuição granulométrica por difração a laser para medir o tamanho das partículas e se obter um melhor refinamento nos resultados.

Esse ensaio seguiu diretrizes gerais da ISO 13320 (2009). O Equipamento utilizado foi o Malvern Panalytical modelo Mastersizer 3000 (analisador de tamanho de partículas). A análise mediu a intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interagiu com as partículas dispersas do material analisado. Esses dados foram então analisados para calcular a distribuição do tamanho das partículas obtidas a partir do padrão de espalhamento gerado.

Um sistema típico foi constituído por três elementos principais: Bancada óptica – o material disperso atravessa a área de medição da bancada óptica, onde um feixe de laser incidiu sobre as partículas. Um grupo de detectores em ângulos definidos registraram a luz difundida pelas partículas na amostra; Unidades de dispersão do material - a dispersão do material foi controlada pela unidade de dispersão em meio líquido ou a seco. Essas unidades asseguraram que as partículas cheguem à área de medição da bancada óptica na concentração correta e em estado de dispersão adequado; e Software do instrumento - o software controlou o processo de medição e analisa os dados de espalhamento para calcular a distribuição do tamanho das partículas.

A Figura 17 apresenta um comparativo da distribuição granulométrica obtidas para os cimentos e sílica ativa através da difração a laser. Os cimentos apresentaram valores de granulometria muito similares em relação à metodologia de diluição em álcool isopropílico. Já a sílica ativa apresentou menores diâmetros no método de difração a laser ($D_{10}=0,478 \mu\text{m}$; $D_{50}= 10,3 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 55,6 \mu\text{m}$) em relação ao método de diluição em álcool isopropílico. Entretanto, como pode ser observado, a sílica ativa apresentou duas faixas de distribuição granulométrica (uma com distribuição média em torno de $1 \mu\text{m}$ e outra em torno de $10 \mu\text{m}$), indicando que a dispersão do material a laser também não foi tão eficaz.

Portanto, para que a sílica ativa desempenhe um papel mais eficiente é necessário que o material seja armazenado em ambiente mais seco e seja realizado procedimento de dispersão antes de adicioná-lo no cimento.

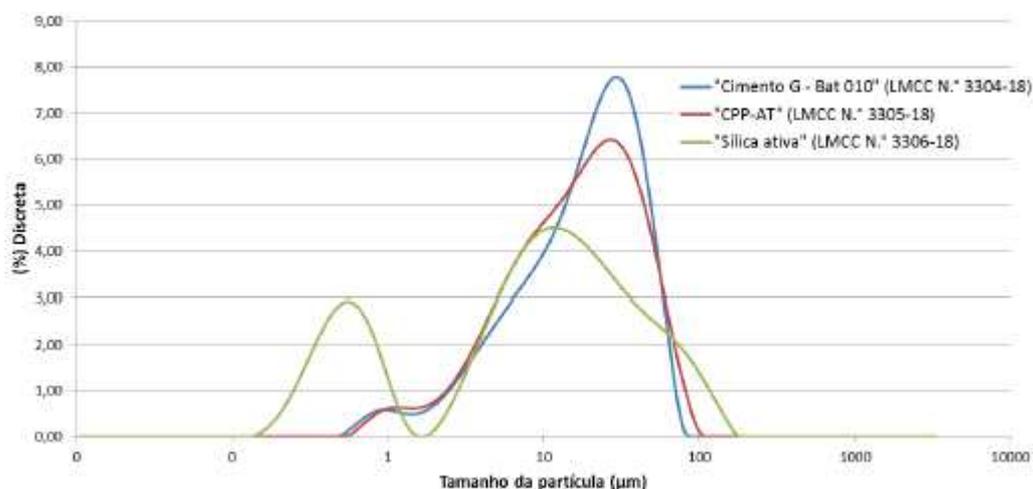


Figura 17: Gráfico da distribuição granulométrica por difração a laser do Cimento CPP G, cimento com sílica #325 ("CPP-AT") e da Sílica Ativa.

A sílica ativa possui granulometria muito inferior em comparação ao Cimento CPP-G o que indica que a adição desse material ao cimento, devidamente disperso sem aglomerações, pode proporcionar o refinamento dos poros da matriz da pasta cimentícia.

A análise térmica da sílica ativa está representada na Figura 18. Observou-se uma pequena perda de massa inicial provavelmente decorrente de um pequeno ganho de umidade durante o transporte, manuseio e estocagem do material. A massa residual da sílica ativa de praticamente 97% a 1000°C mostra que esse material não se degrada nessa faixa de temperatura e não ocasionará picos relevantes nas análises térmicas das pastas cimentícias, não acarretando em dificuldades na interpretação dos ensaios de análise térmica.

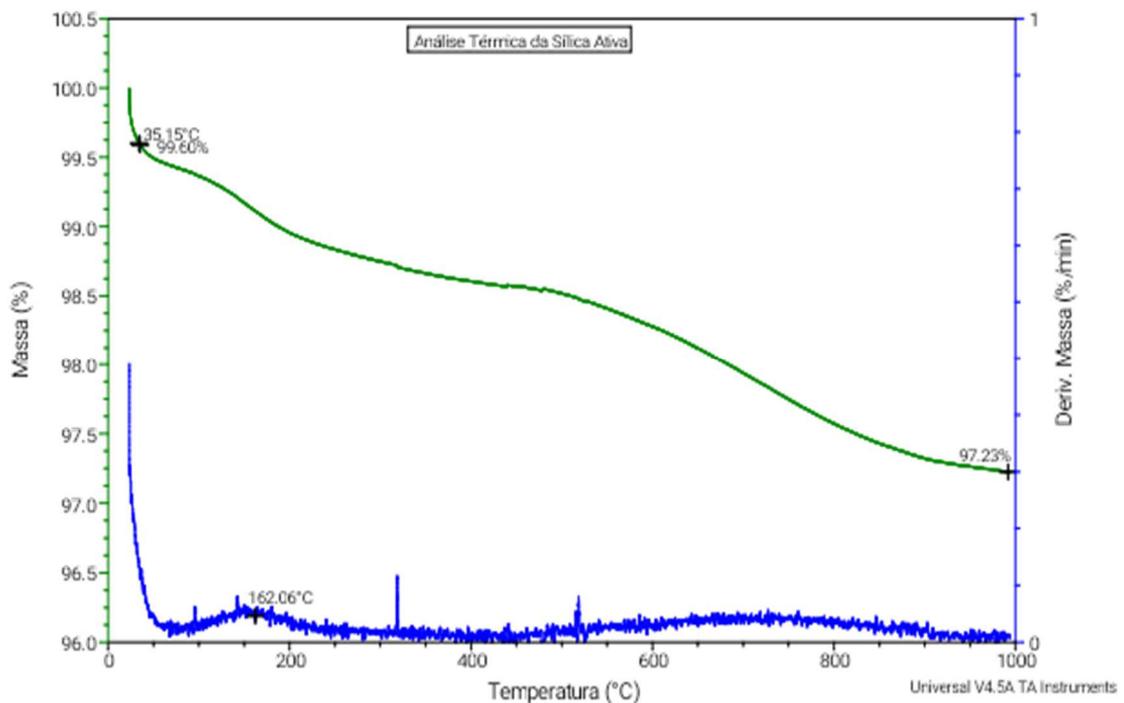


Figura 18: Análise termogravimétrica da sílica ativa.

Por questões de confidencialidade, não foi possível realizar ensaios de análise térmica dos aditivos químicos, porém foi possível obter informações na literatura de que o polímero látex SBR sofre degradação térmica entre 330°C e 500°C.

4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Visando atender aos objetivos de formular pastas cimentícias candidatas a reduzir o efeito da carbonatação, o planejamento experimental dessa dissertação foi estruturado da seguinte maneira: ajustar quatro formulações de pastas cimentícias com baixo teor de água, curá-las, submetê-las à exposição de CO₂, analisar os efeitos da carbonatação nas propriedades das pastas cimentícias, determinar os coeficientes de carbonatação, extrapolar as profundidades de carbonatação e realizar comparativo da extrapolação com dados reais de amostra de pasta cimentícia endurecida de um poço de petróleo.

O planejamento experimental dessa dissertação é detalhado conforme fluxograma da Figura 19.

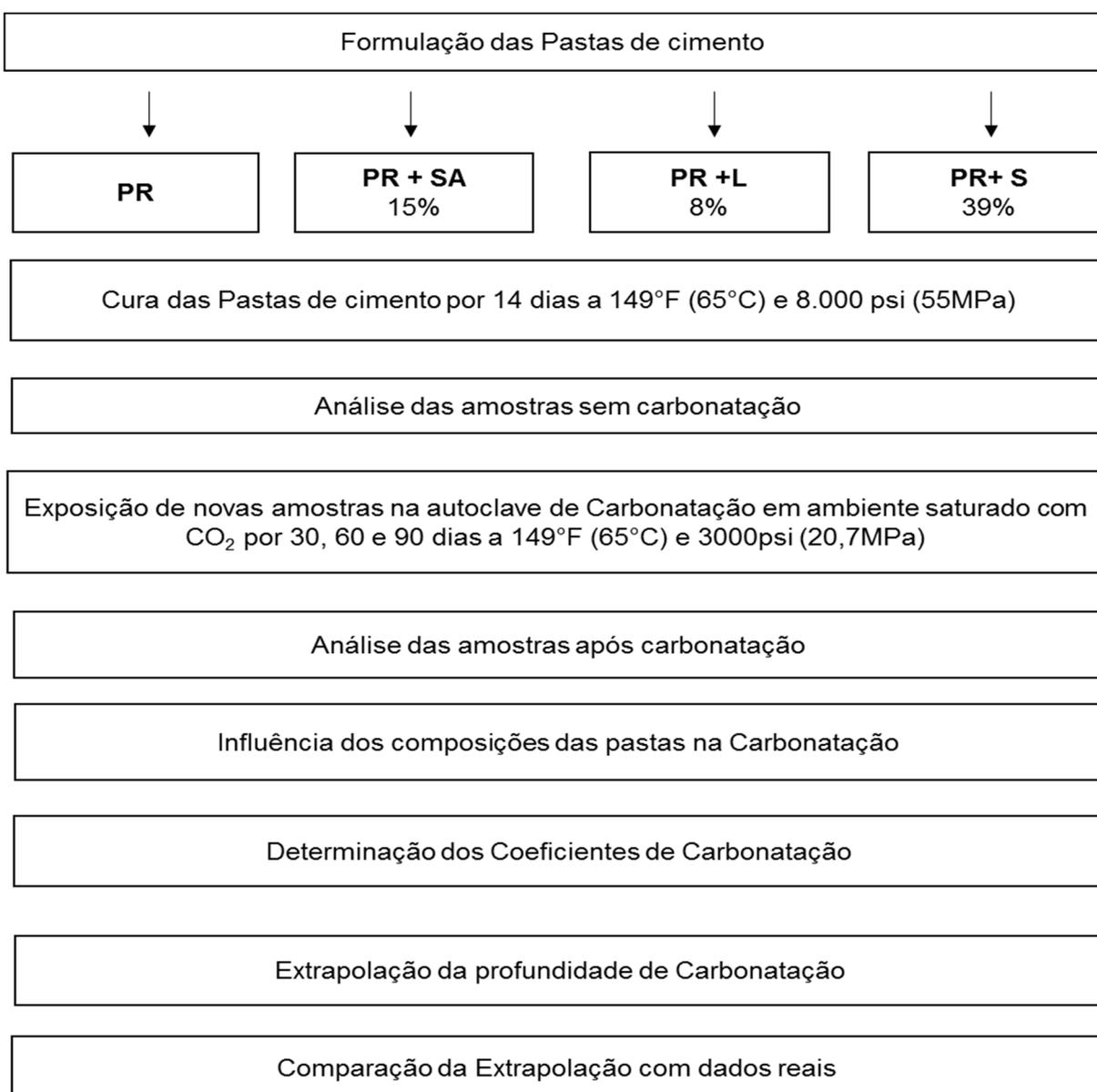


Figura 19: Programa experimental da análise da carbonatação das pastas cimentícias.

4.1 Formulação das Pastas cimentícias

Conforme visto na revisão da literatura, estruturas de poros mais fechadas dificultam o ingresso do CO₂ para o interior da matriz cimentícia resultando em menor profundidade de carbonatação. Dessa forma, todas as pastas cimentícias foram ajustadas de forma a possuir baixa quantidade de água em relação à quantidade de sólidos atendendo às boas práticas de cimentação de poços.

As pastas cimentícias utilizadas nas cimentações de poços da indústria petrolífera brasileira possuem massa específica variando de 15,8 ppg (1.896 kg/m³) a 16,5 ppg (1.980 kg/m³). Entretanto, foi verificado através de simulações hidráulicas que a utilização de pasta cimentícia um pouco mais densa, como por exemplo 17 ppg (2.040 kg/m³), não acarretaria aumento significativo de perda de carga durante a cimentação desses poços e ainda sim a operação de cimentação poderia ser executada sem perda de fluidos para a formação geológica. Sendo assim, foi escolhida para essa dissertação pastas cimentícias com massa específica entre 16 ppg (1.920 kg/m³) e 17 ppg (2.040 kg/m³).

O ponto de partida dessa dissertação foi analisar formulações próximas do que já estejam sendo utilizadas atualmente na indústria, como por exemplo pasta cimentícia apenas com aditivos químicos convencionais e pasta cimentícia com adição de 39% de sílica cristalina 325#, em relação à massa de cimento. Além disso, buscou-se na literatura por adições que pudessem ser favoráveis à redução da carbonatação e que pudessem ser facilmente aplicadas na indústria, com por exemplo sílica ativa e látex SBR. Os teores percentuais, em relação à massa de cimento, de 15% de sílica ativa e 8% de polímero látex SBR foram definidos de acordo com a revisão da literatura apresentada nas seções 2.4.1 Sílica Ativa e 2.5 Látex SBR.

As formulações de pasta cimentícia utilizadas no presente trabalho são descritas abaixo:

- Pasta cimentícia com água e aditivos químicos (como antiespumante, dispersante, controlador de filtrado e retardador), denominada pasta de referência **PR**;
- Pasta cimentícia com água, aditivos químicos (como antiespumante, dispersante, viscosificante, controlador de filtrado e retardador) e adição de 8% de polímero SBR (equivalente a 16% de aditivo látex) em relação à massa de cimento (concentração do látex 1,8 gpc ou 240,6 L/m³), denominada pasta **PR+L**;
- Pasta cimentícia com água, aditivos químicos (como antiespumante, retardador, dispersante e controlador de filtrado) e adição de 15% de sílica ativa em relação à massa de cimento, denominada pasta **PR+SA**;
- Pasta cimentícia com água, aditivos químicos (como antiespumante, dispersante, controlador de filtrado e retardador) e de 39% de sílica cristalina 325#, denominada pasta **PR+S**;

As quantidades de cimento, água e aditivos necessários para cada formulação de pasta cimentícia estão demonstradas na Tabela 12.

A massa total de água considera a água existente nos aditivos químicos. A massa de sólidos considera a massa de todos os sólidos, inclusive os presentes nos aditivos químicos. A massa de material cimentício considera, além da massa de cimento, também a massa de sílica ativa devido sua característica de atividade pozolânica.

As pastas estudadas obtiveram relação a_t/m_s de 0,33 com variação de $\pm 0,01$ e a massa específica teórica obtida foi 16,5ppg (1.980 kg/m³) com variação de $\pm 0,5$ ppg (60 kg/m³).

A pasta PR+S apresentou maiores valores de a_t/m_c em comparação com as demais pastas devido à elevada substituição de cimento por sílica cristalina, que não foi considerada material cimentício. Já para as relações a_t/m_s , a pasta PR+S apresenta valores muito similares às demais pastas pois nessas relações a massa de sílica é considerada no cálculo da massa de sólidos.

Foi necessária a utilização dos aditivos antiespumante, dispersante, viscosificante, controlador de filtrado e retardador para adequar as propriedades das pastas cimentícias para atender aos requisitos reológicos, de filtrado, estabilidade e de bombeabilidade.

Tabela 12: Composição, massa específica teórica e relação de água das pastas cimentícias.

	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
	Materiais (kg/m³)			
Cimento	1.513,50	1.334,10	1.270,00	1.055,50
Água Deionizada	469,60	329,80	456,80	476,90
Antiespumante	2,70	2,40	2,30	1,90
Dispersante	16,70	5,90	25,20	11,60
Redutor de Filtrado	21,80	19,20	21,00	10,10
Retardador	12,70	6,00	11,40	11,60
Viscosificante	-	2,70	-	-
Polímero SBR (8%)	-	108,6	-	-
Sílica Ativa (15%)	-	-	190,50	-
Sílica Cristalina #325 (39%)	-	-	-	411,60
Massa específica Teórica	2.040,00	1.920,00	1.980,00	1.980,00
	(17ppg)	(16ppg)	(16,5ppg)	(16,5ppg)
a_t/m_s	0,33	0,32	0,34	0,34
a_t/m_c	0,33	0,35	0,34	0,47

4.2 Propriedades Requeridas das pastas cimentícias

As propriedades requeridas para as pastas cimentícias foram obtidas dos Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados a Cimentação (PROCELAB, 2005) e estão apresentadas no organograma da Figura 20.

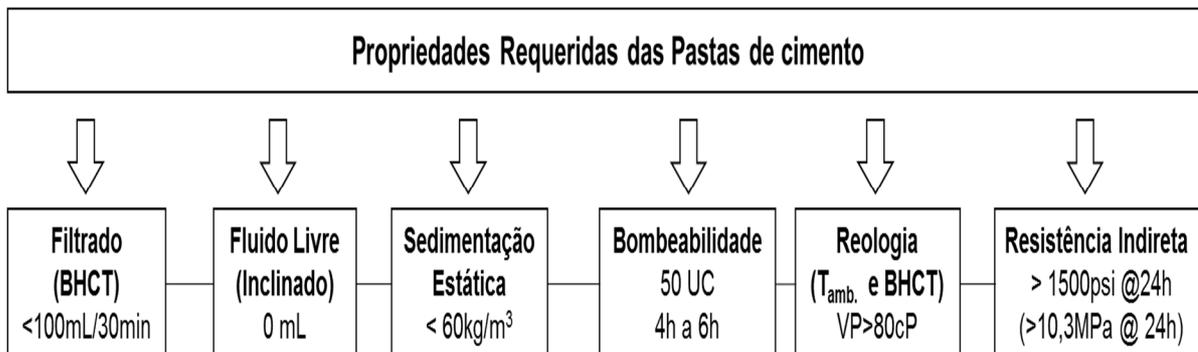


Figura 20: Ensaio e Propriedades requeridas para as pastas cimentícias.

Essas propriedades são necessárias para que a operação de cimentação de poços petrolíferos seja bem-sucedida, conforme detalhamento abaixo:

- **Controle de Fluido Livre:**
 - É requerido para poços cuja inclinação seja superior a 15°;
 - Evitar a coalescência de fluido livre em poços inclinados e a formação de um canal na parte superior do espaço anular, que pode ser um caminho para a migração de fluidos;
 - Recomendado que o ensaio de água livre e seja executado com o ângulo de 45°, que é a condição mais severa.
- **Controle de Filtrado:**
 - Evitar a desidratação da pasta frente a intervalos permeáveis que poderiam ocasionar dano ao reservatório, elevação das propriedades reológicas da pasta, prejudicando o seu deslocamento e redução do tempo de bombeabilidade da pasta.
- **Estabilidade:**
 - Pasta estável sem rebaixamento e decantação/sedimentação mantendo as suas propriedades em toda a extensão da bainha de pasta cimentícia endurecida.
- **Reologia:**
 - Pasta cimentícia facilmente misturável e bombeável;
 - Hierarquia reológica entre os fluidos de perfuração, colchões químicos e a pasta cimentícia fluida, durante o seu deslocamento;
 - Facilitar a remoção do fluido de perfuração e aderência da pasta cimentícia no anular entre a parede do poço e o revestimento seja eficiente.

- Tempo de Bombeabilidade:
 - Pasta cimentícia bombeável durante toda a execução da cimentação;
 - Segurança operacional.

- Resistência Indireta pelo método ultrassônico:
 - Resistência mecânica necessária para integridade da bainha de cimento;
 - Obtenção de bons resultados nos perfis de avaliação da cimentação.

4.3 Metodologias

A metodologia utilizada na realização dos ensaios laboratoriais para preparo, condicionamento e cura das pastas cimentícias foi baseada nos Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados a Cimentação (PROCELAB, 2005).

4.3.1 Preparo das Pastas Cimentícias

A quantidade de cada material foi calculada para produzir um volume de 600 mL de pasta. A pesagem dos materiais foi realizada em uma Balança eletrônica com dispositivo de tara e precisão de 0,01 g.

O cimento e os aditivos sólidos foram pesados em sacos plásticos transparentes limpos e secos e em seguida foram mantidos fechados protegendo-os da hidratação e da carbonatação, até a mistura com a água de mistura.

A água (e água com aditivo pré-hidratado, no caso da pasta PR+L) foi pesada diretamente no copo do misturador e a adição dos aditivos líquidos foi realizada por intermédio de pipetas com a balança tarada.

Após a pesagem da água e dos aditivos líquidos, a mistura seca que estava mantida em saco plástico foi adicionada à água de mistura no copo do misturador sob agitação a uma rotação de 4000 rpm \pm 250 rpm durante 15 s ou até a formação de vórtice. Em seguida o copo do misturador foi coberto e realizou o agito da pasta na velocidade de 12000 rpm \pm 250 rpm por 35 s.

Foi utilizado o misturador com controlador de velocidade do tipo *Waring Blender* de marca Chandler, modelo *Constant Speed Mixer 30-60*, conforme ilustração da Figura 21.



Figura 21: Exemplo de Misturador do tipo utilizado no preparo das pastas Waring Blendor (PROCELAB, 2005).

4.3.2 Condicionamento das Pastas Cimentícias

O objetivo do condicionamento é homogeneizar a pasta cimentícia e deve ser realizado antes dos ensaios de reologia, fluido livre, filtrado, força gel estática pelo método ultrassônico (SGSA) e sedimentação estática. A pasta submetida ao ensaio de reologia é condicionada nas temperaturas ambiente e de circulação de poço. Já a pasta submetida aos demais ensaios é condicionada na temperatura de circulação do poço. A temperatura de circulação do poço é obtida através de simuladores.

Todos os condicionamentos foram feitos à pressão atmosférica por limitação de equipamento.

O condicionamento das pastas dessa pesquisa foi realizado com consistômetro atmosférico de marca *Chandler*, modelo 1200 conforme fotografia da Figura 22, em que não há pressurização e o aquecimento é feito por um banho térmico, sob a rotação de 150 rpm.



Figura 22: Consistômetro Atmosférico utilizado no condicionamento das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Petrobras/ CENPES.

Condicionamento para Reologia na Temperatura Ambiente:

A pasta foi colocada em um consistômetro atmosférico à 80°F (27°C) e foi mantida durante 30 minutos nessa temperatura.

Condicionamento para Filtrado, Fluido Livre e Reologia na Temperatura de Circulação:

A pasta foi colocada em um consistômetro atmosférico pré-resfriado na temperatura mínima encontrada na simulação (que foi de 21°C) e foi mantida por 30 minutos nessa temperatura. Em seguida a pasta foi aquecida até a temperatura de circulação encontrada na simulação (que foi 38°C), com a taxa de aquecimento média de 10°F/min, e mantida nas condições finais por 30 minutos.

Condicionamento para Resistência Indireta pelo método ultrassônico, Impedância Acústica e sedimentação estática na Temperatura de Circulação:

A pasta foi colocada em um consistômetro atmosférico pré-resfriado na temperatura mínima encontrada na simulação (21°C), e mantida por 30 minutos. Em seguida a pasta foi aquecida até a temperatura de circulação simulada (38°C) em 90 minutos e mantida nessas condições por 30 minutos.

4.3.3 Cura das Pastas Cimentícias

É sabido que, considerando a mesma temperatura de cura, quanto maior o tempo da cura da pasta cimentícia, maior o seu grau de hidratação.

Rocha (2015) e Escalante-Garcia e Sharp (1998) analisaram a cinética de hidratação e propriedades físicas e mecânicas de pasta cimentícia Portland sem adições em diferentes temperaturas de cura. Observou-se que o aumento da temperatura de cura acelerou as reações de hidratação nas idades iniciais. Também foi possível concluir que não houve diferenças significativas quanto ao grau de hidratação, teor de água combinada, teor de portlandita formada e propriedades mecânicas das pastas cimentícias após 14 e 28 dias de cura à 60°C (140 °F).

Como a temperatura de cura dos ensaios desta dissertação será de 65 °C (149 °F), e, portanto, superiores a 60 °C (140 °F), optou-se por trabalhar com o tempo de cura de 14 dias, de forma a otimizar os tempos de ensaio.

Após sua formulação, as pastas cimentícias foram colocadas em moldes de cilindro de cobre bipartido de comprimento, com tampas rosqueáveis, sendo a do topo vazada para transmissão da pressão, conforme figura 23, e submetidas à câmara de cura por 14 dias.



Figura 23: Moldes cilíndricos 25mm x 50mm utilizados para realizar a cura das pastas cimentícias.

A cura das pastas cimentícias tentou reproduzir as condições de temperatura e pressão que as pastas estarão submetidas no poço. Considerando desde o início do seu bombeio na superfície, atravessando a camada de água do mar (período de resfriamento) e em seguida atravessando a camada de sedimentos geológicos (período de aquecimento) até ser posicionada no poço de petróleo do pré-sal e adquirir condição estática. Os valores de 65°C (149°F) de temperatura e 55 MPa (8.000 psi) de pressão para condição estática (sem circulação de fluidos) foram obtidos após 1440 min de simulação.

Após 13 dias de cura em condição estática, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente de 27°C (80°C) e despressurizadas até 14,7 psi (1 atm ou 0,1 MPa) em aproximadamente 1 dia. Esse procedimento foi feito o mais lentamente possível, de forma a não induzir fissuras nos corpos de prova. A taxa de despressurização foi de aproximadamente 5,5 psi/min (0,038 MPa/min).

A Tabela 13 apresenta todo o histórico de temperatura e pressão que a pasta cimentícia foi submetida durante o processo de cura.

Tabela 13: Condições de temperatura e pressão do ensaio de cura das pastas cimentícias.

Ensaio de Cura (14 dias)						
	Resfriamento		Aquecimento		Estática 13 dias	Resfriamento Despressurização 1 dia (5,5 psi/min)
	Lâmina D'água ¹		Sedimentos geológicos			
Tempo acumul. (min.)	0	30	120	1440	20.160	21.600
Temperatura (°F)	80	80	100	149	149	80
	(°C)	26,7	26,7	37,8	65	65
Pressão (psi)	100	2.000	8.000	8000	8.000	14,7
	(MPa)	0,69	13,8	55,2	55,2	55,2

¹Devido à indisponibilidade de equipamento resfriador acoplado à câmara de cura não foi possível realizar o resfriamento de 80°F (26,7°C) para 70°F (21°C) simulando o resfriamento causado pela lâmina d'água.

4.3.4 Preparo das amostras (cortes e faceamento)

Corte para Ensaio Tração

As amostras que foram submetidas aos ensaios de tração foram divididas ao meio, por meio de serra diamantada, em dois cilindros de 25mm x 25mm, conforme a Figura 24.

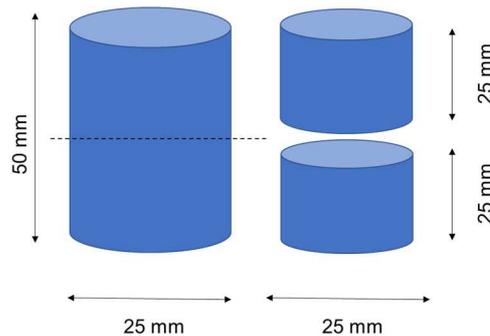


Figura 24: Esquema do corte das amostras para os ensaios de Tração por compressão diametral.

Corte para Ensaios de Petrografia, TG/DTG e DRX

Antes de realizar os ensaios de Petrografia, TG/DTG e DRX os corpos de prova foram submetidos ao corte diametral, que está representado na Figura 25.

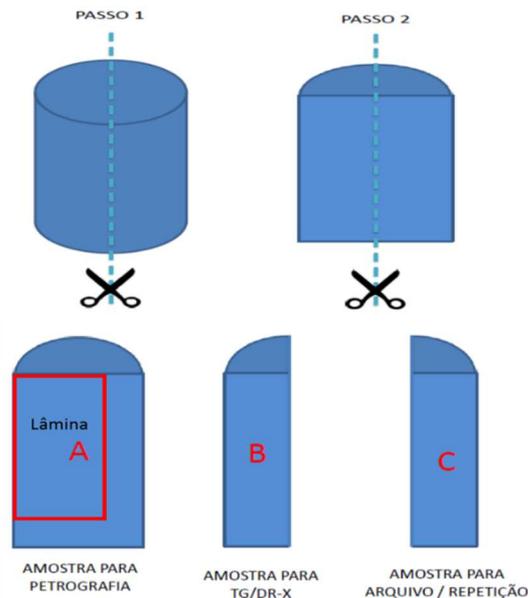


Figura 25: Esquema de corte das amostras para os ensaios de Petrografia, TG/DTG e DRX.

Após o corte vertical, uma metade do corpo de prova foi laminado para que fosse possível a obtenção de imagens por meio de microscópio óptico (petrografia). A outra

metade foi subdividida em duas partes: uma parte foi guardada para caso de necessidade de repetição de algum ensaio e a outra parte foi utilizada para realização de Análise termogravimétrica (TG/DTG) e difração de raios-x (DRX) após a moagem e homogeneização do material moído. Considerando que a carbonatação ocorreu de forma simétrica, a análise da metade diametral possui representatividade de todo o corpo de prova e por isso os ensaios foram denominados de “global”.

Esses ensaios de TG/DTG denominados “global” seriam suficientes para ter uma ideia da carbonatação média do corpo de prova. Porém optou-se por analisar a carbonatação do corpo de prova através da análise de TG/DTG também em camadas de forma a se ter um melhor entendimento sobre a frente de avanço da carbonatação.

Corte para Ensaio TG/DTG em “camadas”

Nesse caso, realizou-se o desbastamento do corpo de prova em diversas profundidades e em seguida realizaram-se os ensaios de TG/DTG das amostras em cada camada, conforme a Figura 26. A camada “CS” (camada superficial) é a camada mais externa, correspondente a 4,5mm de espessura da borda. A camada “CI” é a camada intermediária, correspondente a 4,5mm de espessura após a camada “CS”. Já a camada “CN” (camada núcleo) é a camada mais interna, correspondente a 3,5mm de espessura do núcleo do corpo de prova.

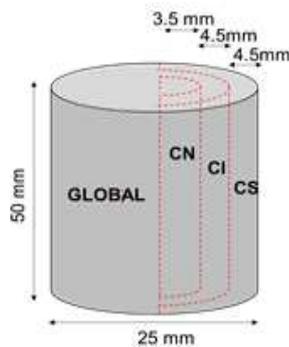


Figura 26: Detalhamento das camadas a serem analisadas nos ensaios de TG/DTG após o desbastamento do corpo de prova.

O desbastamento do corpo de prova foi realizado com o auxílio de um torno mecânico. O corpo de prova a usinar era preso em um cabeçote que girava enquanto uma ferramenta de corte era pressionada em um movimento de avanço de encontro à superfície do corpo de prova, conforme representado na Figura 27.

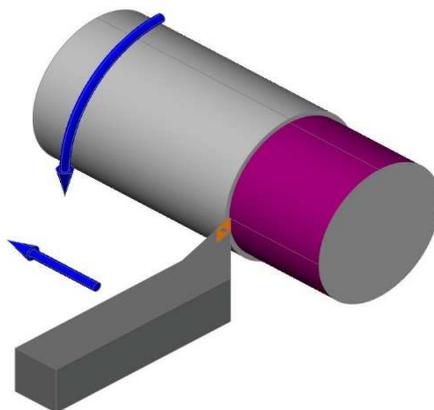


Figura 27: Esquema do desbastamento do corpo de prova - Dreher(Verfahren).

O desbastamento foi realizado a seco para evitar o aumento de umidade e não propiciar a carbonatação da pasta. Durante o desbastamento, o pó removido das camadas foi coletado com auxílio de um filtro de papel, conforme ilustra a Figura 28, e destinado aos ensaios de TG e DRX.



(a)



(b)

Figura 28: Fotografia do ensaio de desbastamento realizado na COPPE (a) corpo de prova no início do desbaste (b) camada CN do corpo de prova após o desbastamento das camadas CS e CI.

4.3.5 Métodos de Ensaio para ajuste das Pastas Cimentícias

A metodologia utilizada na realização dos ensaios laboratoriais para ajuste das pastas cimentícias foi baseada nos Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados a Cimentação (PROCELAB, 2005).

4.3.5.1 Propriedades Reológicas

O objetivo do ensaio é determinar os parâmetros reológicos das pastas cimentícias sob condições de pressão atmosférica nas temperaturas de superfície e de circulação, desde que não excedam a 190°F (88°C) de temperatura.

Para esse ensaio foi utilizado um viscosímetro rotativo com Rotor-Bob R1-B1, de marca Chandler, Modelo 3530, conforme Figura 29.



Figura 29: Viscosímetro utilizado no ajuste das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Schlumberger.

Após o preparo e condicionamento, a pasta cimentícia foi colocada no copo do viscosímetro, previamente aquecido ou resfriado nas temperaturas ambiente (27°C ou 80°F) e de circulação (38°C ou 100°F). Após o posicionamento do copo com o viscosímetro ligado, efetuaram-se as leituras de deflexão após 10 segundos de rotação contínua em cada velocidade (3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm), inicialmente de forma ascendente e posteriormente de forma descendente de velocidade rotacional. Utilizou-se a média das leituras ascendente e descendente para cada rotação para o cálculo dos parâmetros reológicos. Os resultados obtidos com taxas de cisalhamento iguais ou menores a 6 rpm não foram considerados para o cálculo dos parâmetros reológicos devido à baixa repetitividade.

Para determinação do gel inicial ligou-se o viscosímetro por 1 minuto a 300 rpm e o desligou por 10 segundos ajustando-o para uma rotação de 3 rpm. O gel inicial corresponde à tensão equivalente à deflexão máxima observada logo após religar o viscosímetro. Após essa etapa, para determinação do gel final, desligou-se o viscosímetro por 10 minutos. Após esse tempo, a rotação foi novamente ligada em 3 rpm. O gel final corresponde à tensão equivalente à máxima deflexão da mola nessa taxa.

A tensão de cisalhamento é medida pela deflexão da mola utilizada que está relacionada com sua constante de torção. Para a maioria das pastas e fluidos utilizados na cimentação, normalmente utiliza-se a mola do tipo F1 com constante de torção de 1. Para o conjunto R1-B1 utilizado, o fator da tensão de cisalhamento é 1,065. Dessa forma a conversão da deflexão da mola em tensão de cisalhamento é realizada pela equação (20).

$$\tau = 1,065\theta \quad (20)$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento (lbf/100ft²);

θ = leitura da deflexão da mola do viscosímetro (graus);

A taxa de cisalhamento é calculada em função da velocidade rotacional do rotor e do espaço entre o rotor e o bob. Para o conjunto R1-B1 utilizado, o fator da taxa de cisalhamento é 1,7023. Dessa forma, a conversão da rotação em taxa de cisalhamento é realizada pela equação (21).

$$\gamma = 1,7023\Omega \quad (21)$$

Onde:

γ = taxa de cisalhamento (s⁻¹);

Ω = velocidade de rotação do viscosímetro (rpm).

Com a obtenção dos pares de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, foram determinados os parâmetros reológicos para o modelo de Bingham com ajuste linear dos dados, conforme a equação (22).

$$\tau = \tau_0 + 0,00208 \gamma \quad (22)$$

Onde:

τ - tensão de cisalhamento expressa em lbf/100ft²;

τ_0 = tensão mínima denominada de limite de escoamento (lbf/100ft²);

γ - taxa de cisalhamento, expressa em s⁻¹.

4.3.5.2 Tempo de Bombeabilidade (Consistometria)

O objetivo do ensaio é determinar a evolução da consistência da pasta cimentícia com o tempo, em condição dinâmica, sob pressão e temperatura, e verificar se o tempo é suficiente para operação de cimentação. A indústria nacional adota para suas operações o tempo de bombeabilidade, que é o intervalo de tempo em que a pasta cimentícia permanece bombeável nas condições de ensaio até atingir 50 Uc.

Para esse ensaio foi utilizado o consistômetro pressurizado *Dual Consistometer*, Modelo *8040D10*, de marca *Chandler*, conforme Figura 30, que é constituído por uma câmara que simula as condições de temperatura e pressão utilizadas na operação.



Figura 30: Consistômetro Pressurizado utilizado no condicionamento das pastas. Foto tirada do laboratório de cimentação da Petrobras/ CENPES.

O equipamento utiliza uma célula rotativa, com rotação de (150 ± 5) rpm, equipado com um sistema de eixo e palheta que são fixados por um pino, conforme mostrado na Figura 31.



Figura 31: Célula rotativa utilizada no consistômetro (PROCELAB, 2005).

Após o preparo e condicionamento, a pasta cimentícia foi colocada na célula rotativa e durante o teste, a célula foi mantida girando a uma velocidade constante e o torque necessário para manter a rotação foi registrado. Esse torque foi convertido em unidades de consistência. A Tabela 14 mostra as condições de temperatura e pressão do ensaio.

Tabela 14: A tabela abaixo mostra as condições de temperatura e pressão do ensaio de consistometria.

Condições de Temperatura e Pressão			
Tempo acumulado (min.)	0	30	120
Temperatura (°F / °C)	80 / 27	70 / 21	100 / 38
Pressão (psi / MPa)	100 / 0,7	2000 / 13,8	9500 / 65,5

4.3.5.3 Fluido livre

O objetivo do ensaio é determinar o percentual de volume da fase sobrenadante sem característica cimentante obtido em 250 mL de pasta cimentícia, após repouso de 2 horas, à pressão atmosférica e temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Para esse ensaio foi utilizada proveta de vidro graduada de 250 mL, com precisão de 2mL, conforme Figura 32.

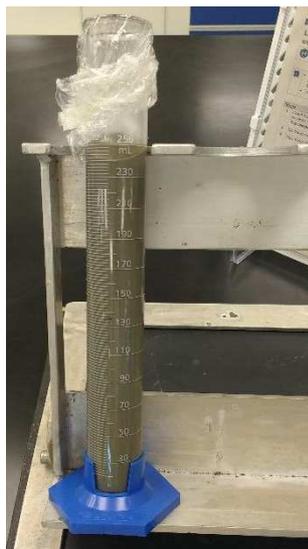


Figura 32: Proveta utiliza no ensaio de fluido livre. Foto tirada do laboratório de cimentação da Schlumberger.

Após o preparo e a sua homogeneização, a pasta foi colocada em uma proveta. Posteriormente a proveta foi vedada com filme plástico para prevenir a evaporação, assentada sobre uma superfície isenta de vibração e inclinada em um ângulo de 45 graus de forma a simular a inclinação do poço. Após 2 horas, a fase sobrenadante foi removida da proveta por meio de uma seringa e seu volume foi medido com auxílio de uma proveta. O teor de fluido livre foi calculado pela equação (23)

$$\% \text{Teor de Fluido Livre} = 100 \times \frac{\text{volume em mL de água livre}}{\text{volume em mL de pasta}} \quad (23)$$

4.3.5.4 Filtrado

O objetivo do ensaio é determinar a perda da fase líquida da pasta cimentícia, em condição estática, a partir de um volume de pasta contido num filtro-prensa API, através de um elemento filtrante.

Para esse ensaio foi utilizado o filtro prensa HPHT *Filter Press Series 387* (Figura 33), com volume de 175mL, de marca *Fann*, com elemento filtrante composto por uma tela de aço 325 mesh (com abertura de 44 um) e uma proveta graduada.



Figura 33: Exemplo de Filtro Prensa BTAP (PROCELAB, 2005).

Após o preparo da pasta cimentícia e a sua homogeneização, a pasta foi transferida para uma célula com elemento filtrante que foi pré-aquecida até a temperatura de 100°F (38°F). Em seguida, a célula foi fechada e submetida a um diferencial de pressão de 6,9 MPa (1000 psi), com utilização de gás nitrogênio. O filtrado foi coletado em uma proveta graduada por um período de 30 min.

Se ocorrer a desidratação da pasta (somente se nitrogênio sai pelo filtro) antes dos 30 min, registra-se o tempo de início da saída do gás e o valor de filtrado é extrapolado para 30 min conforme a equação (24):

$$Q_{30} = \frac{2 \times \sqrt{30} \times Q_t}{\sqrt{t}} \quad (24)$$

Onde:

Q_{30} = Perda de fluido equivalente a 30 min (mL);

Q_t = volume de fluido coletado até o momento t_d (mL);

t_d = tempo em que ocorreu a desidratação (min).

Para as pastas que não desidrataram, o resultado de filtrado é igual a duas vezes o valor coletado durante os 30 min.

4.3.5.5 Sedimentação Estática (Estabilidade)

O objetivo do ensaio é avaliar a sedimentação de sólidos na pasta quando submetida à temperatura e à pressão de acordo com as condições de fundo de poço durante a cimentação de poços de petróleo. Esse ensaio também permite a avaliação do rebaixamento do topo de pasta.

Para esse ensaio foi utilizado um tubo decantador: cilindro de cobre bipartido de

comprimento de 203 mm e diâmetro interno de 25 mm, com tampas rosqueáveis, sendo a do topo vazada para transmissão da pressão (Figura 34).



Figura 34: Exemplo de Tubo decantador bipartido utilizado no ajuste das pastas (PROCELAB, 2005).

Após o preparo e a sua homogeneização, a pasta cimentícia foi colocada no tubo decantador e em seguida e mantida na câmara de cura a 65°C (149°F) de temperatura e 55MPa (8.000 psi) de pressão por 24 horas.

Após a cura, a tampa foi retirada e com auxílio de uma seringa, injetou-se um volume de água até completar o volume total do cilindro. O rebaixamento do topo, expresso em mm, foi calculado pela multiplicação do volume, medido em milímetro, por 2,037.

Em seguida, o corpo de prova foi retirado do tubo e cortado em quatro seções transversais, que foram colocadas em um béquer com água. A sua massa específica foi determinada da seguinte forma, utilizando o princípio de Arquimedes: preencheu-se parcialmente um béquer com água, colocou-se sobre a balança e efetuou-se a tara da mesma. Por meio de um fio preso à seção cortada, imergiu-se a seção cortada e apoiou-a no fundo do béquer, de modo que o fio não fique tensionado e registrou-se a sua massa (Massa da Seção Apoiada no Fundo do Béquer).

Em seguida imergiu-se a seção cortada sem encostá-la nas paredes ou no fundo do béquer e registrou-se sua massa (Massa da Seção Suspensa pelo Fio).

A massa específica da seção é calculada conforme equação (25).

$$ME = \frac{M_{FB}}{M_{SF}} \times \rho_f \quad (25)$$

Onde:

ME: Massa específica da seção (g/cm³);

M_{FB}: Massa da seção apoiada no fundo béquer (g);

M_{SF}: Massa da seção suspensa pelo fio (g);

ρ_f: Massa específica do fluido no béquer (g/cm³).

No caso, o fluido do béquer utilizado foi água com massa específica de 1,0 g/cm³.

A diferença entre a massa específica do topo e da base indica a estabilidade da pasta. As pastas são consideradas estáveis se a diferença entre a massa específica do topo e da base for menor que 60 kg/m³ (0,5 lb/gal).

4.3.5.6 Resistência à compressão não destrutiva (UCA) e Impedância Acústica

O objetivo do ensaio é determinar o desenvolvimento contínuo da resistência à compressão da pasta cimentícia por método ultrassônico (*Ultrasonic Cement Analyzer* – UCA).

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento *Static Gel Strength Analyzer* (SGSA) Modelo 5265 (Figura 35), de marca *Chandler*, constituído de célula de pressão, sistema de medição do sinal sônico, unidade de medição de temperatura e uma unidade de controle para regular a pressão e a temperatura.



Figura 35: SGSA utilizado no ajuste das pastas. Foto retirada do Laboratório da Schlumberger.

Após o preparo da pasta cimentícia e a sua homogeneização, aproximadamente 200 mL de pasta foi colocada na célula de teste, com o auxílio do indicador de nível de pasta, posicionado no topo da célula.

A resistência à compressão da pasta cimentícia é correlacionada com o tempo de trânsito de uma onda ultrassônica compressional, que é reduzido à medida que a pasta cimentícia se solidifica. O método de ultrassom é não-destrutivo e permite determinar a evolução da resistência à compressão. Por meio do conhecimento do tempo de trânsito e da densidade da pasta cimentícia, obtém-se também a impedância acústica (Z) que é obtida pela razão entre a densidade da pasta cimentícia e o tempo de trânsito, expressa em 10⁶kg/m² /s ou Mega-Rayleigh (Mrayl).

A impedância acústica foi calculada segundo a equação (26).

$$Z = 3,04 \times \frac{\rho}{TT} \quad (26)$$

Onde:

Z - Impedância Acústica em Mrayl;

ρ - Massa específica de pasta cimentícia endurecida em lb/gal;

TT - Tempo de trânsito em μ s/in.

4.3.6 Métodos de Ensaio para caracterização das pastas cimentícias após a cura

Os ensaios necessários para realizar a caracterização das pastas cimentícias após a cura estão detalhados na Figura 36. Esses ensaios foram realizados com a amostra de referência sem ataque a com as amostras atacadas após 30, 60 e 90 dias.

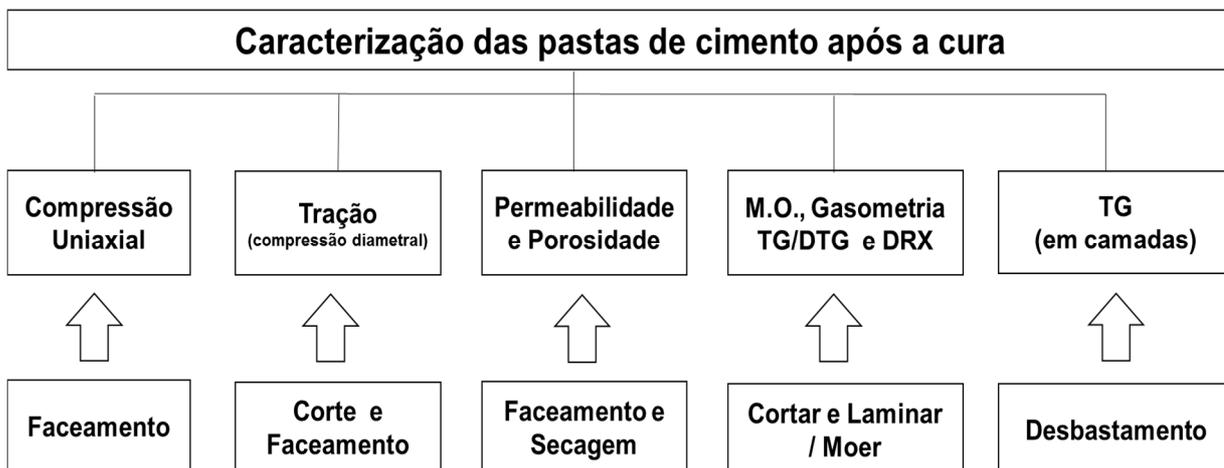


Figura 36: Ensaio de caracterização das pastas cimentícias endurecidas.

4.3.6.1 Análise Termogravimétrica

Essa técnica consiste em aquecer uma amostra, em atmosfera específica (N₂, ar sintético e outros gases), registrando-se continuamente a variação de massa do material. A análise térmica diferencial (DTG) permite visualizar a primeira derivada da curva de mudança de massa, fornecendo picos correspondentes ao fenômeno térmico ocorrido de cada composto, permitindo determinar quantitativamente a massa de cada uma das fases presentes e inferir sobre a composição da amostra. Dependendo dos compostos do cimento e dos aditivos utilizados, pode haver sobreposição de picos, dificultando a quantificação dos teores. Essa técnica foi utilizada para quantificar os teores de água combinada com C-S-H, Etriginta e outros hidratos, Portlandita e os produtos da carbonatação.

Para o cálculo de perda de massa de água combinada foi utilizado a seguinte metodologia apresentada pela equação (27).

$$PM_{35^{\circ}C \text{ a } CH} = MS - M_{CH} - PM_{CH} \text{ (água combinada)} \quad (27)$$

Onde:

PM_{35°C a CH} = Perda de Massa de 35°C até a perda de Massa da CH;

MS= Massa de pasta Seca após perda de Água Livre;

M_{CH}= Massa remanescente após Desidratação do CH;

PM_{CH} = Perda de Massa devido a desidratação do CH.

A Figura 37 ilustra as faixas de temperatura de decomposição dos produtos da hidratação e da carbonatação.

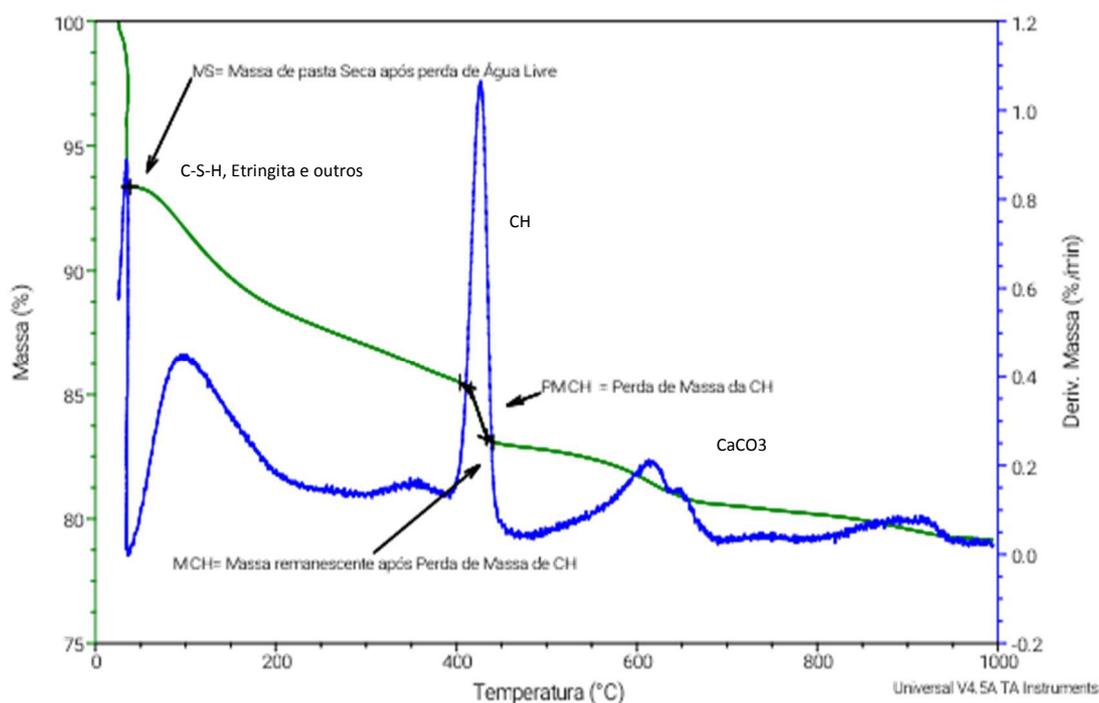


Figura 37: Ilustração de uma curva típica de TG/DTG de pasta cimentícia, seus produtos presentes e pontos para cálculo de perda de água e CO₂ dos produtos.

Através das massas moleculares e cálculos estequiométricos, a perda de massa devido à evaporação de água em torno de 400°C a 500°C pode ser utilizada para calcular a quantidade de Portlandita presente na amostra de pasta cimentícia. Scrivener (2016) converteu a perda de massa de água em massa de hidróxido de cálcio (CH), conforme mostrado nas equações de (28) a (30).



Dessa forma, o fator de conversão da H₂O em Ca (OH)₂, é definido pela equação (31).

$$\% \text{ Ca(OH)}_2 = \% \text{ Perda H}_2\text{O} \times 4,11 \quad (31)$$

De forma análoga, a perda de massa de gás carbônico (CO₂) em torno de 500°C a 800°C pode ser utilizada para calcular a quantidade de carbonato de cálcio (CaCO₃) usando as suas massas moleculares, conforme mostrado nas equações de (32) a (34).



$$100\text{g de CaCO}_3 \rightarrow 44\text{ g de CO}_2 \quad (33)$$

$$\% \text{CaCO}_3 \rightarrow \% \text{Perda CO}_2 \quad (34)$$

Dessa forma, o fator de conversão do CO₂ em CaCO₃, conforme definido pela equação (35).

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{Perda CO}_2 \times 2,27 \quad (35)$$

Um ponto importante para análise dos dados dos ensaios de termogravimetria é a escolha da base para cálculo. Serão explicadas duas diferentes metodologias de cálculo e qual será utilizada nesta dissertação.

A metodologia chamada Base Seca (BS) foi obtida pela divisão da perda de massa de determinado componente pela massa após a perda de água livre, conforme a equação (36) e determina os produtos presentes na pasta, após retirada da água livre.

Sua utilização, reduz a dispersão dos resultados, além de aumentar a confiabilidade, pois evita a interferência de diferentes umidades na quantificação dos produtos da amostra.

$$BS = \frac{PM_i}{MS} \times 100 \quad (36)$$

Onde:

BS= Base Seca (Fator de conversão das perdas de massa);

PM_i = Perda de Massa do componente i (C-S-H, CH, C \bar{C} ,...);

MS= Massa de pasta Seca após perda de Água Livre.

Já a metodologia chamada Base Não Volátil (BNV) é obtida pela divisão da perda de massa de determinado componente pela massa residual a 1000°C no fim do ensaio térmico, conforme a equação (37):

$$BNV = \frac{PM_i}{MR} \times 100 \quad (37)$$

Onde:

BNV= Base Não Volátil (Fator de conversão das perdas de massa);

PM_i = Perda de Massa do componente i (C-S-H, CH, C \bar{C} , e etc);

MR= Massa de pasta Residual a 1000°C.

A BNV determina os produtos presentes na pasta em relação a massa calcinada dos componentes presentes. A relação entre a base não volátil e a base seca (BNV/BS)

pode ser simplificado pela divisão entre a massa seca e a massa residual (MS/MR). Dessa forma, essa relação é independente da perda de massa do componente analisado (C-S-H, CH ou C \bar{C}).

Ao fazer um comparativo das bases, conforme mostra a Figura 38, foi verificado que a volatilidade dos aditivos químicos utilizados na formulação da pasta cimentícia pode aumentar significativamente o valor atribuído à carbonatação. Foi observado que o aditivo látex da pasta PR+L é extremamente volátil e por isso a relação BNV/BS foi bastante elevada, o que poderia elevar em 31% o valor referente à carbonatação.

Dessa forma, foi decidido utilizar a Base Seca ao invés da Base Não Volátil nessa dissertação.

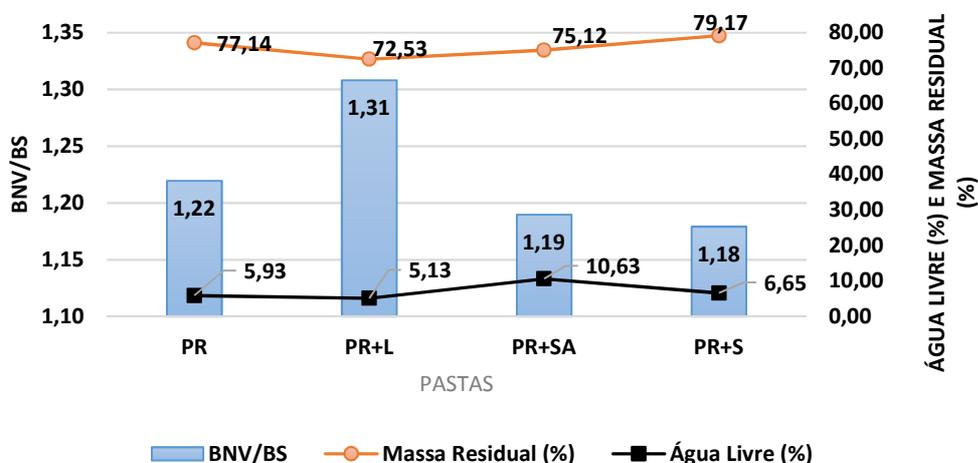


Figura 38: Relação entre a base não volátil e a base seca (BNV/BS), água livre e massa residual e das pastas cimentícias antes do ataque ácido obtidas pela análise termogravimétrica.

Para uma melhor confiança nos resultados, os ensaios termogravimétricos foram realizados em duplicatas em dois laboratórios: COPPE/UFRJ e no IPT.

Para as análises termogravimétricas realizadas na COPPE/UFRJ foi utilizado o equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min - de 35 °C até 1000 °C -, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e cadinho aberto de platina. Antes disso, a amostra com aproximadamente 10 mg de massa foi colocada no equipamento, inicialmente com aquecimento a uma taxa de 10 °C/min de (23 ± 2) °C a 35 °C, seguido de uma isoterma a 35 °C por 1 hora. Este passo foi realizado para a secagem da amostra e eliminação da água não combinada. Para algumas análises, foram realizadas réplicas. A rampa de aquecimento é ilustrada na Figura 39.

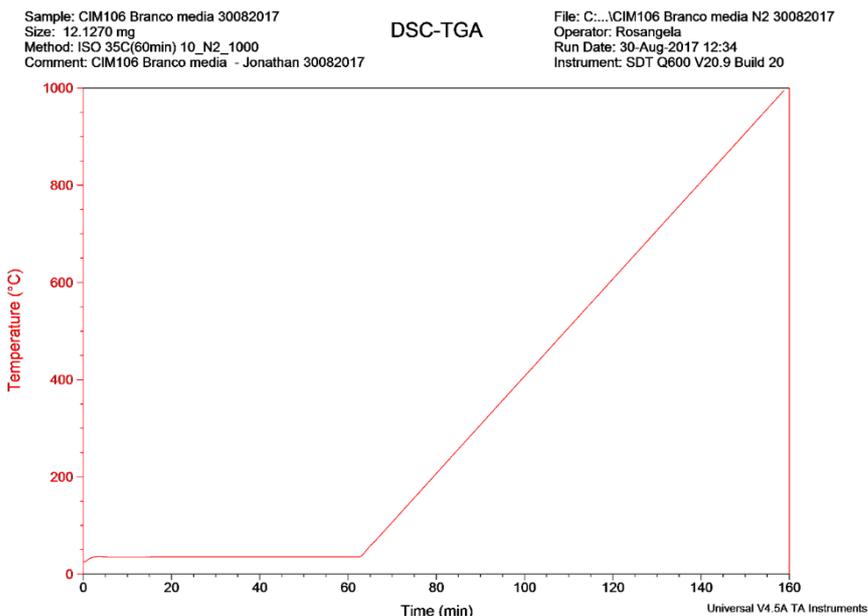


Figura 39: Rampa de Aquecimento utilizada nos ensaios térmicos da COPPE/UFRJ.

As análises termogravimétricas realizadas no IPT seguiram as diretrizes gerais da norma ASTM E 794/01 - *Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis*. Empregou-se análise no material moído passante em peneira ABNT #200 (0,074 μ m), utilizando o equipamento TA *Instrument*, modelo SDT 2960 *Simultaneous*. Utilizou-se um cadinho de alumina sem tampa; com fluxo de gás de nitrogênio na vazão de 50mL/min; e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

Para ambas os laboratório, as informações das curvas obtidas foram extraídas dos resultados com o auxílio do Software TA *Universal Analysis 2000*.

4.3.6.2 Difratomia de raios-X

Os raios X, ao incidirem sobre um cristal, são desviados de sua direção original, emergindo como uma série de raios difratados que podem ser utilizados para determinação de detalhes do arranjo atômico interno dos cristais. Um cristal é um arranjo tridimensional, periódico, de átomos, íons ou moléculas. O arranjo das partículas de um cristal é representado por um retículo cristalino. W. H. Bragg e W. L. Bragg sugeriram que os raios X difratados poderiam ser considerados como reflexões nas camadas de átomos do cristal. Usaram os planos reticulares do cristal como retículos de difração e assim estudar a sua estrutura. A contribuição importante de ambos foi a construção de um espectrômetro, com a finalidade de medir quantitativamente a intensidade dos raios X difratados dos materiais sob vários ângulos (CINCOTTO,2011).

Nessa dissertação, o ensaio foi realizado para identificar e quantificar as fases minerais cristalinas da pasta cimentícia endurecida e os componentes que se originaram com a hidratação do cimento, assim como as alterações mineralógicas após períodos de exposição ao CO₂.

Essa análise seguiu as diretrizes gerais da norma ASTM C1365-18 "*Standard Test*

Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis". Foi utilizado o equipamento *Panalytical* modelo *Empyrean* operando na radiação $K\alpha$ do cobre (com comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$), $45\text{kV} - 40\text{mA}$, varredura de 5° a 70° e tempo de corrida de $1^\circ/\text{min}$. Fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 20mm , fenda soller 0.02RAD , e fenda anti-divergente de $1/2^\circ$, controlado por um sistema *Panalytical*, acoplado a um microcomputador. Foi empregado o método do pó, onde todo o material submetido à DRX encontrava-se finamente dividido e seco em granulometria abaixo da peneira ABNT 325# ($0,044\mu\text{m}$). A cada amostra analisada foi adicionado 10% de Rutilo para efetuar a quantificação de fases pelo método de Rietveld.

A identificação dos compostos foi executada por meio do software *X'Pert HighScore Plus* (versão 4.6a) da *Panalytical* e padrões difratométricos fornecidos pelo ICCD (*International Center for Diffraction Data*) com atualização até 2017. Utilizou-se a base de dados de minerais e pasta cimentícia do IPT.

O indicador estatístico utilizado para verificar os resultados do refinamento foi o GOF (*Goodness of Fitting*), além do gráfico das diferenças entre os difratogramas observados e calculados. A seguir, estão apresentados alguns dos parâmetros de refinamento utilizados em cada difratograma para obtenção dos percentuais das fases presentes, na respectiva ordem de aplicação: refinamento do fator escala; ajuste da linha base; refinamento da constante do difratômetro (Zero Shift); refinamento da cela unitária das fases maiores; refinamento da cela unitária das fases menores; refinamento do perfil de pico (para fases presentes com mais de 5%); refinamento da orientação preferencial (para compostos suscetíveis).

4.3.6.3 Determinação de dióxido de carbono (CO₂) por gasometria

Esse ensaio foi realizado conforme as diretrizes gerais da ABNT NBR NM 20:2012 "Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria" que descreve o x'. O método se aplica a todos os tipos de cimento com exceção dos cimentos com adição de materiais contendo carbono elementar, como por exemplo a cinza volante, que em contato com o oxigênio pode produzir gás carbônico e majorar o teor de gás carbônico obtido. Nessa dissertação não foram utilizados aditivos contendo carbono elementar e, portanto, o método pôde ser aplicado.

A pasta cimentícia endurecida foi pulverizada até que passassem totalmente em peneira ABNT nº 200 ($0,075\text{mm}$). No ensaio cerca de 1 grama de pasta cimentícia foi aquecido à 950°C em forno apropriado onde ocorre a descarbonatação dos carbonatos alcalinos terrosos (tipos calcíticos ou dolomíticos). O anidrido carbônico (CO₂) gerado na dissociação térmica foi recolhido num aparelho de tipo Orsat modificado, mantido hermeticamente acoplado ao forno. Numa etapa posterior, o anidrido carbônico (CO₂) gerado foi fixado numa solução de hidróxido de potássio permitindo assim quantificar o volume de gás carbônico total gerado exclusivamente pela amostra ensaiada. Na sequência, por meio de um cálculo químico com base na equação de Clapeyron, determina-se o teor de anidrido carbônico (CO₂) presente na amostra. Portanto, trate-se de um método específico e seletivo para carbonatos

alcalinos terrosos.

A massa de gás carbônico (CO_2) foi convertida em massa em carbonato de cálcio (CaCO_3) através das suas massas moleculares, similar ao cálculo feito no ensaio de análise termogravimétrica. Dessa forma, o fator de conversão do CO_2 para CaCO_3 é 2,27. Esse cálculo pressupõe que todo o CO_2 liberado no ensaio foi proveniente da carbonatação e desconsiderou possíveis fílers carbonáticos do cimento.

4.3.6.4 Microscopia Óptica

A análise por microscopia óptica de luz transmitida viabiliza a observação direta, em microescala, da estrutura e textura da amostra estudada. Esse ensaio foi utilizado para visualização das fases presentes e a organização microestrutural da pasta cimentícia endurecida.

Essa análise seguiu as diretrizes gerais da norma ASTM C856-18A/17 "*Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete*". A escolha dos locais para confecção das lâminas delgadas foi baseada na observação cuidadosa da amostra, procurando-se aspectos sugestivos de carbonatação após aspensão de fenolftaleína no corpo de prova.

Primeiramente foi extraído de cada amostra um bloquete de dimensões centimétricas, que foi impregnada a vácuo, com resina e corante fluorescente. Após a secagem em estufa (60 °C por 24 h) a amostra foi lixada, colada em lâmina de vidro e cortada novamente na espessura aproximada 2 mm. Posteriormente o material foi desgastado até atingir a espessura de 30 micrômetros, sendo então coberto com lamínula de vidro.

As análises petrográficas foram executadas com o auxílio de uma lupa estereoscópica fotomicroscópio da marca Leica, modelo DM4500P acoplado à câmera fotográfica digital e software Leica LAS. Os resultados obtidos foram ilustrados com fotomicrografias capturadas pelo sistema de análise de imagens Leica LAS 4.9, sendo os ensaios realizados em lâmina delgada da seção paralela à altura do corpo-de-prova cilíndrico.

4.3.6.5 Ensaio Petrofísicos

Massa Específica e Porosidade Efetiva

Para esse ensaio foi utilizado o porosímetro CORELAB Modelo UP-300. As amostras foram faceadas no topo e na base de forma a reduzir os sulcos e o rebaixamento de topo das amostras para que não haja medição incorreta da porosidade e da massa específica.

Assim como descrito no ensaio de permeabilidade absoluta, é necessário para este ensaio, secar a amostras para retirada de umidade e realizar o ensaio à temperatura ambiente.

Para determinar porosidade efetiva, primeiramente obtém-se a medida do volume poroso da amostra que é realizada sob pressão de confinamento permitindo que

amostra seja rapidamente preenchida pelo gás quando houver a expansão. Após verificar que a pressão do gás está estável, determina-se o volume poroso da amostra.

Em seguida deve-se obtém-se o volume de sólidos da amostra pela expressão (38).

$$V_S = V_{CV} - V_{CC} \quad (38)$$

Onde:

V_S = Volume Sólidos (cm^3);

V_{CV} = Volume da Câmara Vazia (cm^3);

V_{CC} = Volume da Câmara Cheia (cm^3).

A determinação do V_{CV} é realizada através pressurização da câmara sem a amostra em seu interior, até verificar que a pressão atingiu equilíbrio no sistema. Para determinar o volume da câmara cheia (V_{CC}), repete-se o mesmo procedimento descrito acima, com a amostra no interior da câmara.

A porosidade efetiva é, então, obtida a partir da equação (39).

$$\Phi = \frac{VP}{(VP + VS)} \times 100 \quad (39)$$

Onde:

Φ = porosidade efetiva (%);

VS = volume de sólidos (cm^3);

VP = volume poroso (cm^3).

A massa específica da amostra (g/cm^3) foi calculada pela divisão da massa da amostra (g) pelo volume de sólidos (cm^3), conforme equação (40).

$$\rho = \frac{m}{VS} \quad (40)$$

Permeabilidade absoluta a gás

O objetivo do ensaio é obter a permeabilidade absoluta da amostra. Para isso, provoca-se um fluxo de gás através da amostra confinada, medindo-se as pressões de entrada e saída de gás, bem como a sua vazão. Conhecidos esses parâmetros e sabendo-se as dimensões da amostra e a viscosidade do gás, calcula-se a permeabilidade pela equação de Darcy modificada, que expressa o comportamento de um fluxo laminar de gás.

Para a realização do ensaio é necessário que a amostra tenha a umidade presente nos poros removida. Para isso, as amostras de cimento foram submetidas à estufa seca à 60°C (140°F). A secagem foi realizada durante 24 horas ou até a amostra não apresentar variação significativa de peso em duas medições sucessivas com intervalos de 1 hora, ou seja, constância de massa. Após a secagem, as amostras foram resfriadas ensaiadas à temperatura ambiente. Para o resfriamento, utilizou-se

um ambiente com controle de umidade (geralmente dessecador a vácuo) de modo que a umidade ambiente não retorne aos poros. A figura 40 apresenta o permeâmetro utilizado no ensaio.



Figura 40: Permeâmetro Utilizado na caracterização da pasta. Foto retirada do laboratório do CENPES.

O gás de fluxo utilizado foi o N_2 , inerte à amostra de pasta cimentícia. A camisa utilizada tem diâmetro interno de 1", similar ao diâmetro externo da amostra cilíndrica analisada. A pressão de confinamento, obtida com água, e aplicada por trás da camisa para que haja aderência desta com a amostra e evitar que o gás flua por fora da amostra, foi de 500 psi (3,4 MPa).

A permeabilidade aparente ao gás foi calculada usando a equação de Darcy modificada para fluxo laminar de gases, conforme equação (41).

$$K_{AP} = \frac{Q_B \times \mu_g \times L \times P_L \times 2 \times 10^3}{(P_e^2 - P_s^2) \times A} \quad (41)$$

Onde:

K_{AP} = Permeabilidade aparente ao gás, mD;

Q_B = Vazão volumétrica do gás à pressão da linha do medidor de vazão, cm^3/s ;

P_e = Pressão na face de entrada da amostra, atm (abs.);

P_s = Pressão de saída, atm (abs.);

P_L = Pressão da linha do medidor de vazão (1 atm neste caso), atm (abs.);

μ_g = Viscosidade do gás, cp;

L = Comprimento da amostra, cm;

A = Área da seção reta da amostra, cm^2 .

A permeabilidade absoluta ao gás foi calculada através da correção da permeabilidade aparente pelo efeito Klinkenberg, usando a equação (42):

$$K_{ABS} = \frac{K_{AP}}{\left(1 + \frac{b}{P_m}\right)} \quad (42)$$

Esta equação relaciona a permeabilidade medida, também chamada de permeabilidade aparente (K_{AP}), com a permeabilidade absoluta (K_{ABS}) em função da pressão média do gás fluindo através da amostra (P_m) e do fator de escorregamento (b). O fator de escorregamento “ b ” é função da permeabilidade e da amostra em questão e foi calculado através de coeficientes obtidos por McMahon J.J (1949).

4.3.6.6 Ensaio Mecânicos

Compressão axial

Com o ensaio de compressão axial sem confinamento (pressão atmosférica) foi possível determinar a resistência à compressão das amostras. A Figura 41 ilustra a configuração do teste que basicamente consiste na aplicação de uma força (F) longitudinal ao corpo de prova cilíndrico enquanto a deformação axial é registrada até o momento de sua ruptura.

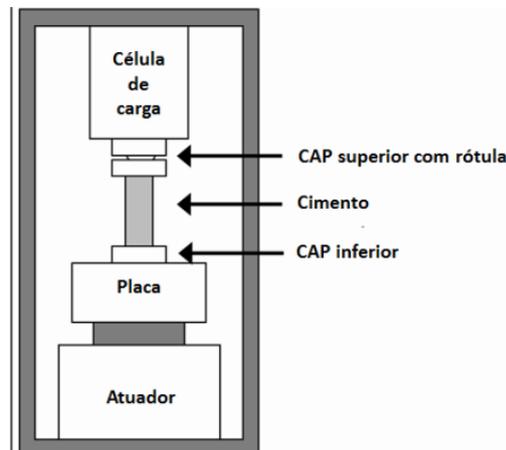


Figura 41: Configuração do ensaio de compressão axial e deformação do corpo de prova.

Os ensaios foram realizados em corpos de prova cilíndricos com dimensões médias de 25 mm (1”) de diâmetro e 50 mm (2”) de altura em uma prensa mecânica Shimadzu com célula de carga de 100 kN e em uma prensa mecânica Wykeham Farrance com célula de carga de 250KN. Para cada tipo de pasta e condição de carbonatação (tempo e ambiente) foram ensaiadas no mínimo quatro corpos de prova. Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova tiveram suas superfícies (base e topo) faceadas para a permitir transferência uniforme da tensão de compressão. O ensaio foi realizado a uma taxa de deslocamento da mesa de 0,025 mm/min conforme executado por Rocha (2015).

A tensão normal do corpo de prova cilíndrico foi calculada conforme equação (43).

$$\sigma_a = \frac{F}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (43)$$

Onde:

σ_a – é a tensão axial (MPa);

F é a força aplicada (N);

D é o diâmetro do corpo de prova (mm).

Tração por compressão diametral (Ensaio Brasileiro)

Neste ensaio, os corpos de prova são submetidos a cargas de compressão ao longo de duas linhas axiais, as quais são diametralmente opostas, conforme mostra a Figura 42. A tensão de compressão produz uma tensão transversal que é uniforme ao longo do diâmetro vertical. Assim, a resistência à tração é determinada indiretamente a partir da compressão diametral. Durante a realização deste ensaio, é importante parar o teste assim que ocorrer a fratura do corpo de prova. A forma ideal é que a fratura ocorra no mesmo plano onde a carga está sendo aplicada, sinalizada pelas duas linhas de marcação.

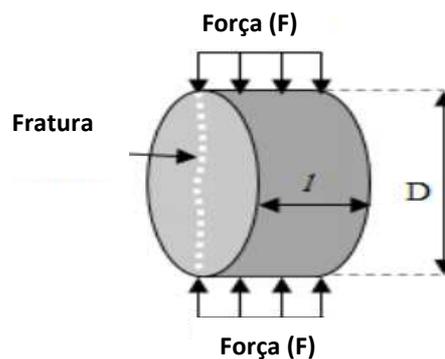


Figura 42: Configuração do Ensaio Brasileiro. (Fonte: API 2013).

O ensaio de tração por compressão diametral foi realizado em uma prensa mecânica Shimadzu com célula de carga de 100 kN e em uma prensa mecânica Wykeham Farrance com célula de carga de 250kN, com velocidade de carregamento igual a 0,3 mm/min, conforme executado por Rocha (2015), seguindo os procedimentos da ABNT NBR 7222. O ensaio foi realizado em discos de 25 mm (1”) de diâmetro e 25 mm (1”) de espessura, obtidos pelo corte de cilindros de 25 mm (1”) de diâmetro e 50 mm (2”) de altura. A Figura abaixo apresenta a configuração do ensaio. Para cada pasta foram ensaiados no mínimo quatro corpos de prova.

A resistência a tração pode ser obtida pela equação (44).

$$RT = \frac{2 \times F_r}{D \times L \times \pi} \quad (44)$$

Onde:

RT - Resistência à tração por compressão diametral (MPa);

F_r - Carga de ruptura do corpo de prova (N);

D - Diâmetro do corpo de prova (mm);

L - Comprimento do corpo de prova (mm).

4.3.6.7 Análise Estatística dos Resultados

Desvio Padrão (S)

Para um conjunto de dados finito e pequeno, o desvio padrão (S) é calculado, a partir da raiz quadrada positiva da média da dispersão entre os valores e a média dos valores elevado ao quadrado conforme equação (45).

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (45)$$

Onde:

S é o desvio padrão;

n é o número de dados da população;

\bar{x} é a média dos dados;

x_i é o i-ésimo dado da população.

4.5.7.2 Coeficiente de variação (CV)

O coeficiente de variação fornece a variação dos dados obtidos em relação à média. Quanto menor for o seu valor, mais homogêneos serão os dados. O coeficiente de variação foi considerado baixo para um conjunto de dados bem homogêneos quando for menor ou igual a 25%.

O coeficiente de variação (CV) é obtido pela razão entre o desvio-padrão (S) e a média (\bar{x}) e pode ser obtido pela equação (46).

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (46)$$

Onde:

CV é o coeficiente de variação;

S é o desvio padrão;

\bar{x} é a média dos dados.

4.3.7 Carbonatação das pastas

Antes de realizar a carbonatação, as amostras tiveram seus topos e bases selados, conforme demonstrado na Figura 43. O material selante utilizado foi a resina impermeabilizante IMPERVEG UG 132 A, que possui resistência à ação de águas

contendo substâncias agressivas como ácidos, e em seguida foram submetidos à exposição ao CO₂.



Figura 43: Corpos de prova com resina em suas bases e topos, antes de serem submetidas ao ataque ácido.

O objetivo da selagem foi evitar o ataque ácido de forma axial nos topos e bases dos corpos de prova e direcionar o ataque apenas de forma radial, conforme demonstrado na Figura 44.

Selagem dos topos e bases das amostras

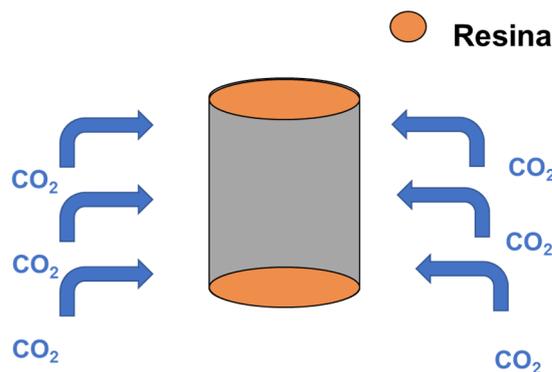


Figura 44: Esquema do corpo de prova com topos e bases selados, sendo submetidos apenas a ataque radial.

O envelhecimento por ácido carbônico tentou reproduzir as condições de poços no pré-sal durante a produção de óleo. Para isso, foi utilizada a temperatura de 65 °C (149 °F) e pressão de 3.000 psi (aproximadamente 20,7 MPa), com CO₂ no estado saturado em água deionizada.

Os vasos de pressão utilizados no ataque ácido foram fabricados pela ICSS e possuem as seguintes especificações:

- Pressão máxima de trabalho: 10.000 psi (68,9MPa);
- Temperatura máxima de trabalho: 200°C (392°F);
- Fluido de Trabalho: CO₂ (gasoso) e água;
- Volume Interno: 6,0 litros;
- Diâmetro interno do Vaso de Pressão: 152mm;
- Altura interna do vaso de pressão: 330mm;
- Material do Vaso de Pressão (Resistente à corrosão): aço Inox AISI 420 com tratamento térmico: temperado e revenido.

O esquemático do vaso de pressão pode ser visto na Figura 45.

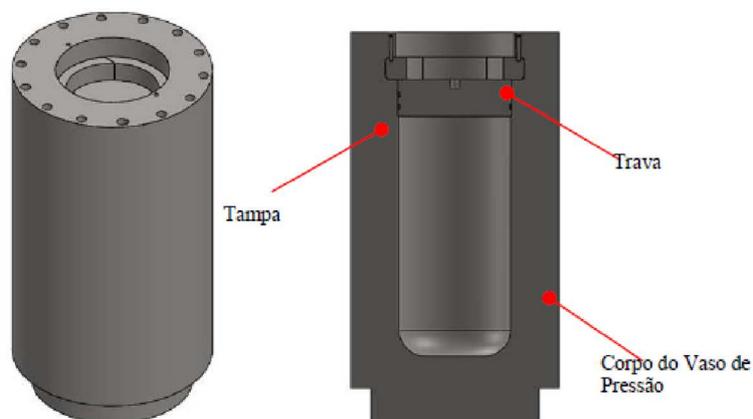


Figura 45: Desenho esquemático do vaso de Pressão utilizado para a carbonatação das pastas cimentícias.

Para cada ensaio de carbonatação (30, 60 e 90 dias) o vaso de pressão recebeu 48 amostras cilíndricas de 25mm x 50mm dispostas em prateleiras, conforme mostra a Figura 46. Cada andar da prateleira continha 12 amostras de cada formulação de pasta (PR, PR+L, PR+SA e PR+S). As prateleiras com as amostras foram colocadas nos vasos de pressão e imersas em 3,5L de água deionizada com injeção de CO₂ com 99% de pureza. Os vasos de pressão podem ser vistos na Figura 47.

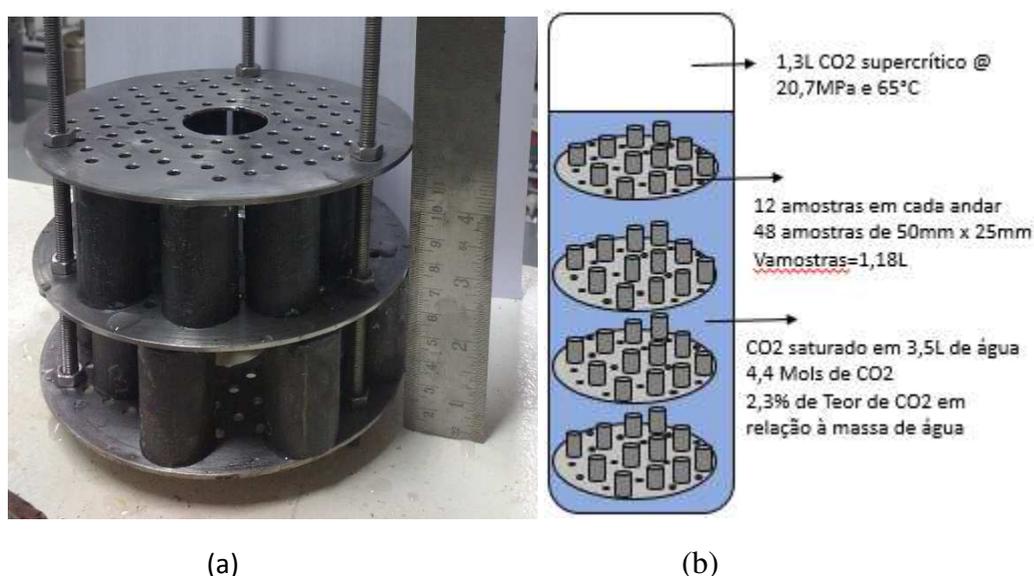


Figura 46: (a) Prateleira da célula de autoclave acomodando os corpos de prova para o ataque ácido
(b) Esquema do vaso de pressão saturado com CO₂ com as amostras.



Figura 47: Autoclave da ICSS com 3 vasos de pressão. Foto retirada da sala de carbonatação do Labest/UFRJ.

Os vasos de pressão permaneceram com injeção de CO_2 de forma a manter a pressão constante em 3.000 psi durante todo o ensaio para compensar a redução da pressão parcial do CO_2 devido ao contínuo consumo do ácido carbônico nas reações químicas.

De acordo com Duan e Sun (2003), a solubilidade do CO_2 a uma pressão parcial de 3.000psi (20,7 MPa) saturado em água pura a 65°C (149°F) é em torno de 1,24 mol/L de água. Como o volume de água no vaso é de aproximadamente 3,5L, pode-se calcular que a água está saturada em uma concentração de cerca de 4,4mols de CO_2 . Considerando a Massa molar da água (18g/Mol) e massa específica (1g/mL), calcula-se que há aproximadamente 194mols de H_2O no vaso. Dessa forma o teor de CO_2 em relação à massa de água é de aproximadamente 2,3% nessas condições de temperatura e pressão.

As idades de ataque de 30 dias e 60 dias foram definidas de acordo com estudos realizados pela Petrobras através do CENPES e Labcim/UFRN, de forma a obter um estudo comparativo com os resultados já existentes da Petrobras. Optou-se por incluir nessa dissertação a idade de 90 dias para que houvesse maiores dados disponíveis e fosse possível obter uma extrapolação dos resultados de carbonatação, além de realizar um comparativo com dados reais de uma amostra de poço de petróleo.

Além das amostras atacadas por CO_2 durante 30, 60 e 90 dias, foram preparadas pastas cimentícias que não foram submetidas à carbonatação para servir de referência (branco) e foram denominadas “PR 0d”, “PR+L 0d”, “PR+SA 0d” e “PR+S 0d”.

Após cada campanha de carbonatação, as autoclaves foram despressurizadas à pressão atmosférica e à temperatura o mais lentamente possível para reduzir o risco de induzir rachaduras nas amostras. Em seguida, as amostras foram destinadas aos testes de caracterização após a exposição ao CO_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Formulação das Pastas cimentícias

Após o preparo das pastas cimentícias, foram realizados os ensaios para ajuste das pastas cimentícias. As quatro formulações se enquadraram nas diretrizes utilizadas para as cimentações do pré-sal conforme pode ser visto na Tabela 15.

Tabela 15: Comparativo dos resultados individuais das propriedades reológicas das 4 formulações de pastas cimentícias.

Parâmetro	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
Tempo de adição (s)	22	15	49	50
VP _{80°F} (cP / Pa.s)	236 / 0,23	105 / 0,10	198 / 0,199	266 / 0,27
LE _{80°F} (lbf/100ft ² / Pa)	17 / 8,1	14 / 6,7	23 / 11	7 / 3,35
R ² Modelo de Bingham	0,99	0,99	0,99	0,99
G _{i 10s 80°F} (lbf/100ft ²)	8	9	15	7
G _{f 10min 80°F} (lbf/100ft ²)	41	24	44	23
VP _{100°F} (cP/ Pa.s)	229 / 0,23	118 / 0,12	171 / 0,17	225 / 0,23
LE _{100°F} (lbf/100ft ² / Pa)	22 / 11	20 / 9	20 / 10	0,22 / 0,1
R ² Modelo de Bingham	0,99	0,99	0,99	0,99
G _{i 10s 100°F} (lbf/100ft ²)	8	11	13	5
G _{f 10min 100°F} (lbf/100ft ²)	24	17	50	23

O tempo necessário para adição de sólidos aos aditivos líquidos e formação de vórtice das pastas cimentícias foi superior aos 15 segundos recomendados pelo procedimento de laboratório, conforme explicado na seção 4.3.1 Preparação das Pastas cimentícias. Esse comportamento já era esperado devido ao elevado teor de sólidos das formulações. Porém esse tempo elevado não impactou negativamente a reologia das pastas visto que os valores obtidos de limite de escoamento, viscosidade plástica e géis inicial e final ficaram de acordo com o utilizado operacionalmente.

A Figura 48 representa as curvas de fluxo das quatro pastas e a representação do modelo de Bingham para a temperatura de superfície (80°F/ 26,7°C). Também são apresentados no gráfico as equações das linhas de tendência linear e os respectivos valores de R-quadrado para cada formulação. Todas as curvas apresentaram boa correlação com o modelo linear de Bingham.

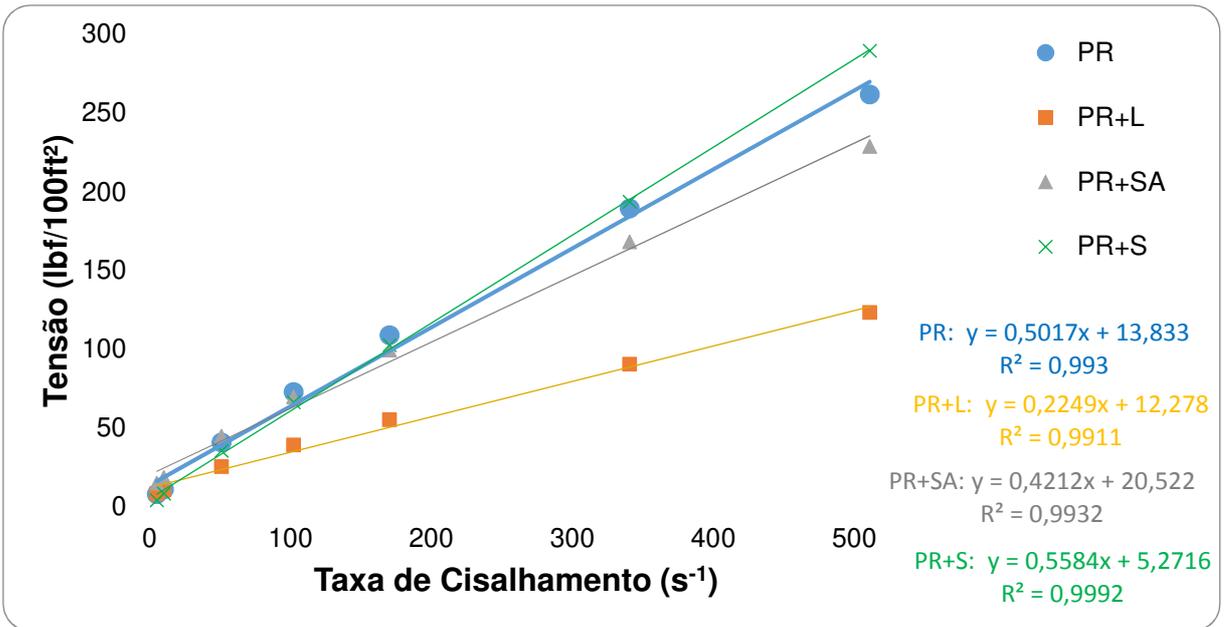


Figura 48: Curva de Fluxo reológico das pastas a 80°F (26,7°C) de acordo com modelo de Bingham.

A Figura 49 representa as curvas de fluxo das quatro pastas e a representação do modelo de Bingham para a temperatura de circulação (100°F/ 37,8°C). Também são apresentados no gráfico as equações das linhas de tendência linear e os respectivos valores de R-quadrado para cada formulação. Todas as curvas apresentaram boa correlação com o modelo linear de Bingham. Assim como na temperatura ambiente, todas as curvas apresentaram boa correlação com o modelo linear de Bingham na temperatura de circulação.

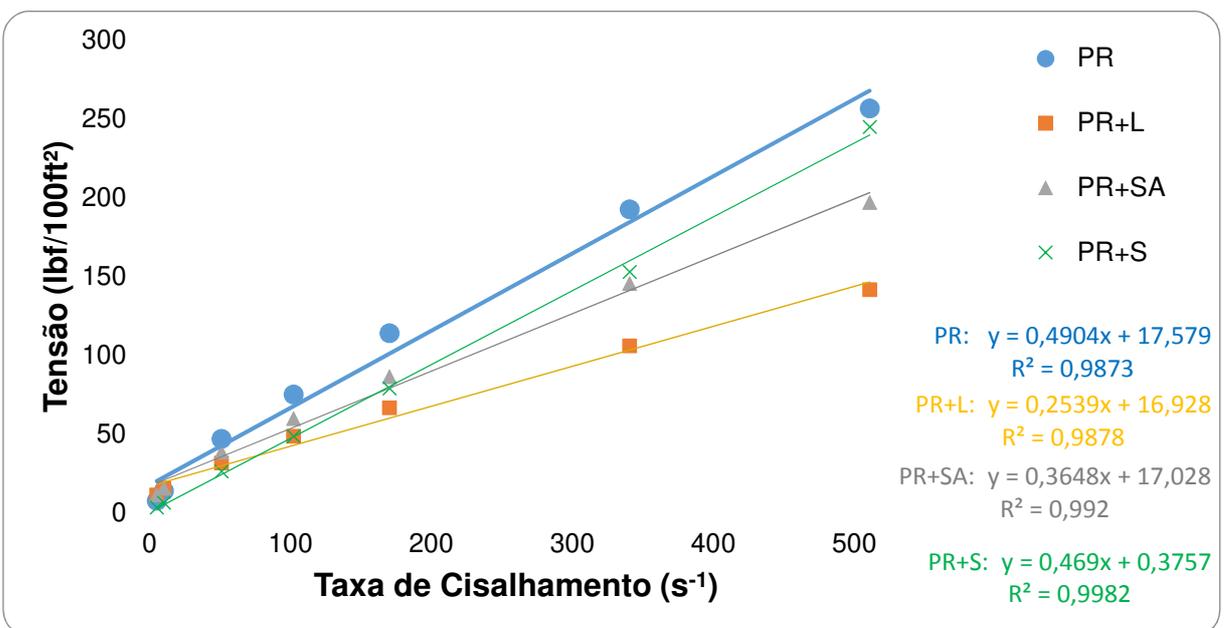


Figura 49: Curva de Fluxo reológico das pastas a 100°F (37,8°C) de acordo com modelo de Bingham.

A Tabela 16 apresenta os demais resultados individuais das propriedades de cada formulação de pasta cimentícia. As pastas foram preparadas de acordo com o procedimento API RP 10B-2. Todas as quatro formulações tiveram fluido livre zero, filtrado e rebaixamento menor que o estabelecido, viscosidade plástica e UCA maiores que o estabelecido e tempo de bombeabilidade de acordo com o tempo operacional.

A baixa relação a_t/m_s associada com a utilização de aditivo redutor de filtrado proporcionaram zero mL de fluido livre e teores de filtrado inferiores a 80 mL / 30 min nas quatro formulações. A pasta PR+L não apresentou filtrado, em virtude da utilização do aditivo látex associado à utilização do aditivo redutor de filtrado e baixa relação a_t/m_s .

A impedância acústica e a resistência não destrutiva apresentaram elevados valores, o que pode ser explicado pela baixa relação a_t/m_s e elevada massa específica. A pasta PR+SA apresentou o maior valor de resistência, o que pode ser atribuído à utilização da pozolana.

Todas as quatro formulações apresentaram (ainda que dentro do limite estabelecido) elevados valores de rebaixamento, o que pode ser explicado devido à baixa relação a_t/m_c . O rebaixamento da pasta cimentícia pode ser retratado com o aumento da extensão da pasta cimentícia de forma a cobrir os isolamentos geológicos requeridos.

Pode-se observar que os valores de densidade experimentais são ligeiramente superiores (1,9 a 4,8%) em relação aos teóricos. A menor variação obtida pela pasta PR+L pode ser explicado pela presença de bolhas, identificados em imagens obtidas por microscopia, que contribuem para o aumento de vazios e conseqüente redução da massa específica.

Tabela 16: Comparativo dos resultados individuais das demais propriedades das 4 formulações de pastas cimentícias.

Parâmetro	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
Fluido Livre (mL)	0	0	0	0
Filtrado (mL)	56	0	2	56
Reboco (mm)	50	0	0	56
ρ Teórica (ppg)	17	16	16,5	16,5
ρ Medida da Pasta Endurecida (ppg)	17,8	16,3	17,3	17
Rebaixamento Máximo (mm)	4,5	4,5	4,7	5,1
$\Delta\rho$ Máximo (ppg / kg/m ³)	0,03 / 3,6	0,11 / 13,2	0,04 / 4,8	0,19 / 22,8
Bombeabilidade _{50UC} (min)	240	302	230	350
Impedância Acústica em 24h 10 ⁶ kg/m ² /s (Mrayl)	6,9	NV	7	6,4 (20h)
Resistência Ultrassônica (UCA) em 24h (psi / MPa)	5460 / 38	NV	6000 / 41	4.000 / 28 em 20h*

NV – Não verificado

5.2 Análise Termogravimétrica

5.2.1 Análise Termogravimétrica Global das amostras de referência (0 dias)

As curvas dos ensaios de análise térmica das amostras não submetidas ao ataque ácido estão apresentadas na Figura 50. É possível observar os quatro eventos típicos de perda de massa para a pasta cimentícia Portland ao longo da temperatura a temperatura, como relatado por vários autores, incluindo Simão e Miranda (2009), Scrivener (2016) e Paiva (2016).

A perda de água inicial (até 35°C) referente à água livre, a perda de água combinada referente a etringita, aluminatos de cálcio, hidratos e o C-S-H (até 400°C), a decomposição da Portlandita em um pico mais bem definido (entre 400°C e 500°C) e a decomposição do carbonato de cálcio (entre 500°C e 800°C) com o primeiro pico referente ao carbonato de cálcio menos cristalino, tais como a vaterita ou aragonita, e o segundo pico mais definido referente ao carbonato mais cristalino como a calcita, conforme observado também por Neves Junior (2014).

É possível observar um ombro bem característico em torno de 300°C e 400°C na análise térmica da pasta PR+L. Esse ombro também foi observado por Oliveira (2011) e Vitorino (2017) em suas análises térmicas do Látex SBR, concluindo que nessa faixa de temperatura ocorreu a degradação do polímero.

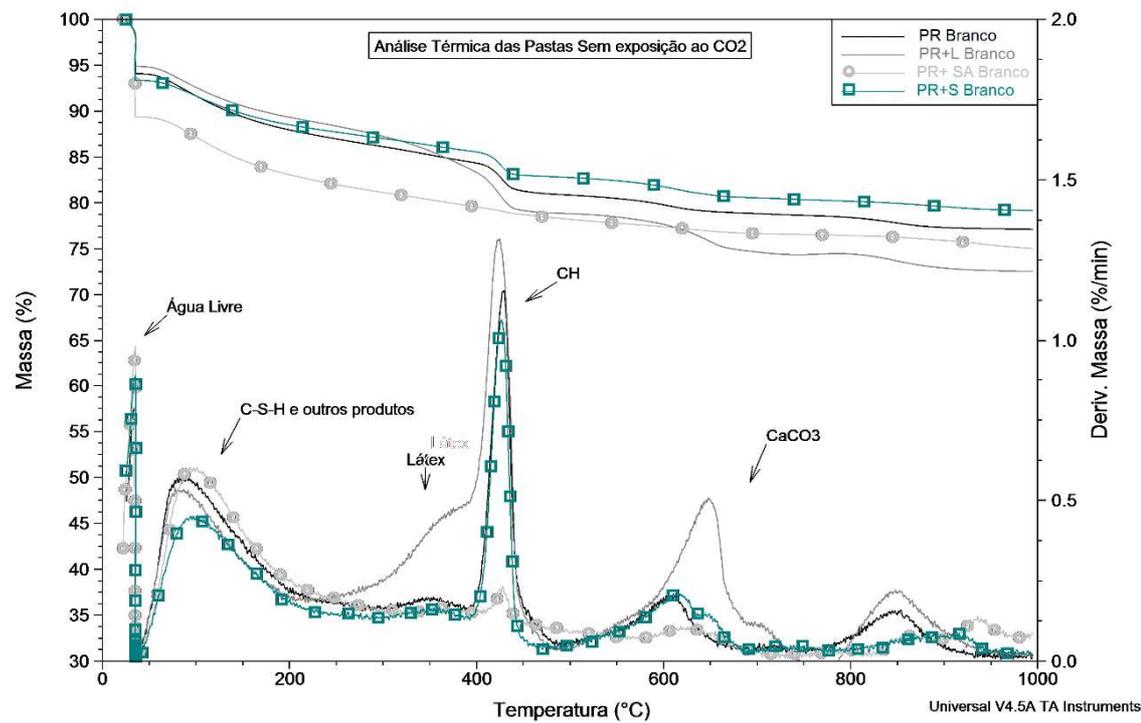


Figura 50: Análise Térmica Global das pastas cimentícias antes da exposição ao CO₂.

A análise termogravimétrica das amostras também apresentou picos a partir de 800°C que, de acordo com a literatura, podem estar associados a diversas causas.

Scrivener (2016) associou os picos nesse range de temperatura à presença de Wollastonita, que pode ter sido transformada através da desidratação do C-S-H.

A Wollastonita (CaSiO₃) geralmente é formada quando a calcita e o óxido de silício amorfo são submetidos a altas temperaturas em presença de água, através do metamorfismo térmico, e liberam gás carbônico. A reação que descreve a formação de Wollastonita durante o metamorfismo é representada pela equação (47) (Svensson *et al.*, 2018)



Os picos na faixa de temperatura a partir de 800°C também estar relacionados com o uso do álcool para a limpeza dos cadinhos utilizados nas análises térmicas e podem ter promovido a formação de algum produto com decomposição nessa faixa de temperatura, conforme relatado por Paiva (2016).

Na análise térmica de pasta cimentícia com adição de sais, Rocha (2015) observou picos referentes à volatilização de sais a partir de 760°C.

Esses picos podem ainda estar relacionados à degradação de algum aditivo químico utilizado na formulação da pasta cimentícia.

Rostami *et al.* (2012) atribuíram toda a perda de massa entre 540 °C e 950°C à descarbonatação, com perda de massa entre 540 e 720 °C provavelmente associada com carbonato de cálcio pouco cristalino e perda de massa entre 720 e 950 °C devido a descarbonação de carbonato de cálcio mais cristalino.

Como não foi possível realizar análise térmica dos aditivos e não ter certeza sobre qual composto se degradou nessa faixa de temperatura, optou-se por adotar as perdas de massa referente à descarbonatação apenas até 800 °C.

A Figura 51 apresenta os conteúdos presentes nas pastas cimentícias antes da exposição ao CO₂ através da quantificação das perdas de massa devido à desidratação e decomposição das fases.

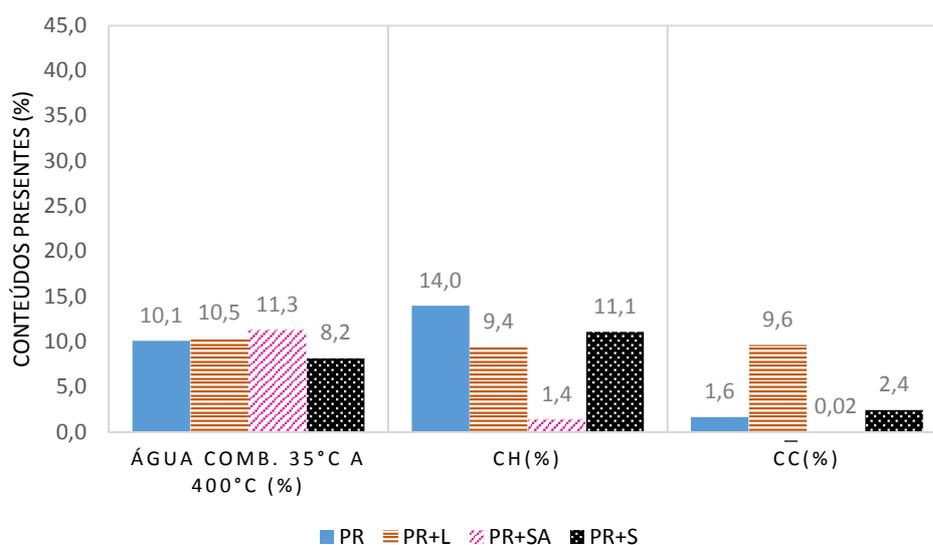


Figura 51: Teores dos conteúdos presentes nas pastas antes da exposição ao CO₂.

A pasta PR apresentou a maior quantidade de CH (14%), o que pode ser explicado pela maior quantidade de cimento presente em sua formulação (1.514 kg/m³). A pasta PR+SA apresentou o menor teor de CH (1,4%) e maior teor de água combinada (11,3%), e isto é relacionado com a reação pozolânica entre o CH da pasta cimentícia e a sílica ativa, gerando como produto as fases de C-S-H. Por outro lado, a pasta PR+S apresentou o menor teor de água combinada (8,2%) e baixo teor de CH (11,1%). Isso aconteceu porque essa pasta contém sílica cristalina e menor quantidade de cimento (1055 kg / m³). A sílica cristalina da pasta PR+S não apresentou atividades pozolânicas nas condições de temperatura e pressão estudadas. A pasta PR+L apresentou um teor de água combinado equivalente à pasta de PR e menor teor de CH (9,4%). Segundo Rossignolo, (2005), o aprisionamento de íons Ca²⁺ livres pelo grupo polímero carboxílico reduz a formação de CH.

A pasta PR+SA apresentou insignificante quantidade de carbonato de cálcio (0,02%) após a cura. As pastas PR e PR+S apresentaram 1,6% e 2,4%, respectivamente, enquanto a pasta PR+L apresentou uma quantidade de carbonato de cálcio de 9,6%. A pequena carbonatação natural mostrada por PR, PR+SA e PR+S também foi observada por Scrivener (2016) e isso acontece durante a preparação e armazenamento da amostra antes do teste. O alto teor de CaCO₃ observado na pasta PR+L está relacionado à decomposição dos copolímeros durante o teste termogravimétrico (Knapen *et al.*, 2008 e Vitorino, 2017). É provável que os íons Ca²⁺ aprisionados pelo grupo polímero carboxílico sofram carbonatação ou as cadeias e carbono do polímero se liguem aos CH e formem carbonato de cálcio.

5.2.2 Análise Termogravimétrica após carbonatação: resposta global

As curvas DTG para as pastas PR, PR+L, PR+SA e PR+S de referência (0 d) e expostas à carbonatação (30 dias, 60 dias e 90 dias) são mostradas na Figura 52. É possível observar que embora, em geral, ocorram os mesmos eventos típicos de perda de massa, as intensidades dos picos são significativamente modificadas com o tempo de exposição de CO₂.

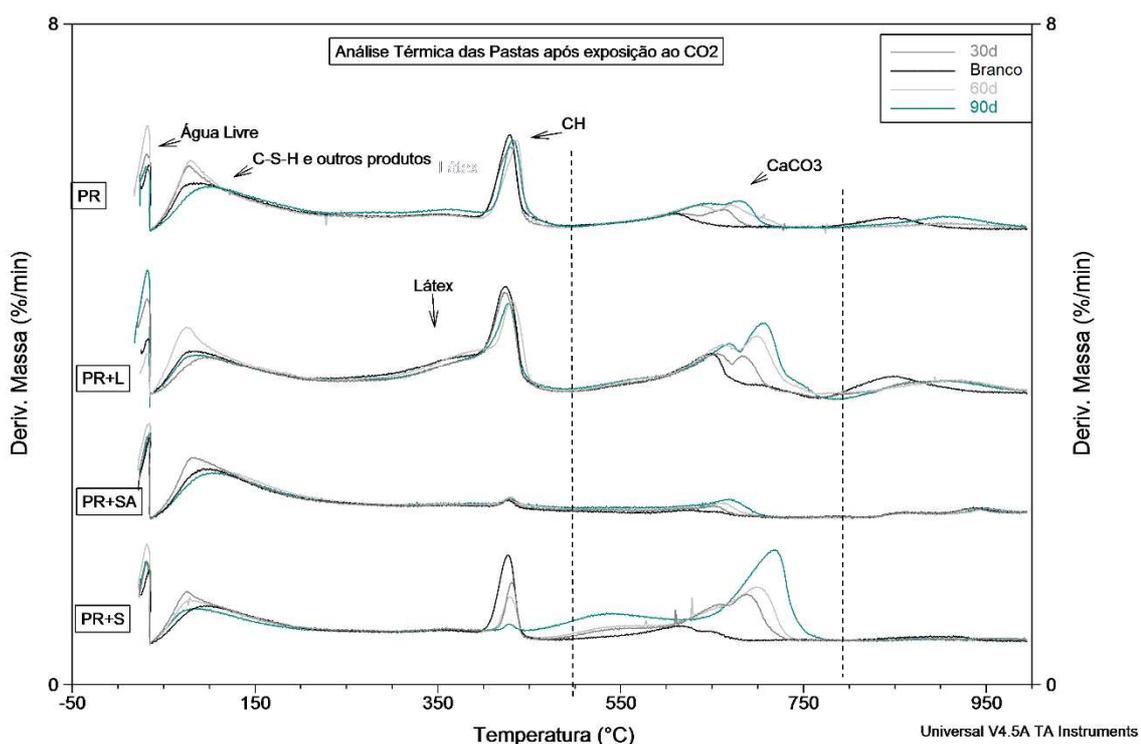


Figura 52: Análise Térmica Global das Pastas cimentícias em função do tempo de exposição ao CO₂.

Nas análises feitas em ambos os laboratórios (COPPE e IPT) verificou-se que a perda de massa a partir de 800°C não aumentou após a exposição das pastas ao gás carbônico, enquanto que a perda de massa na faixa de 500°C a 800°C aumentou significativamente em função do tempo, conforme apresentado na figura 53 e Figura 54.

Se essa perda de massa fosse oriunda da carbonatação, era esperado aumento de perda de massa com o tempo de ataque, como ocorreu na faixa de temperatura entre 500°C e 800°C. Dessa forma, essa perda de massa pode ser referente à decomposição de algum aditivo químico adicionado à pasta ou a algum produto volátil da pasta formado durante a sua cura e não durante a carbonatação. Portanto, a perda de massa nessa faixa de temperatura não foi avaliada para evitar mal-entendidos na análise, pois não foi possível concluir a qual produto elas se referem.

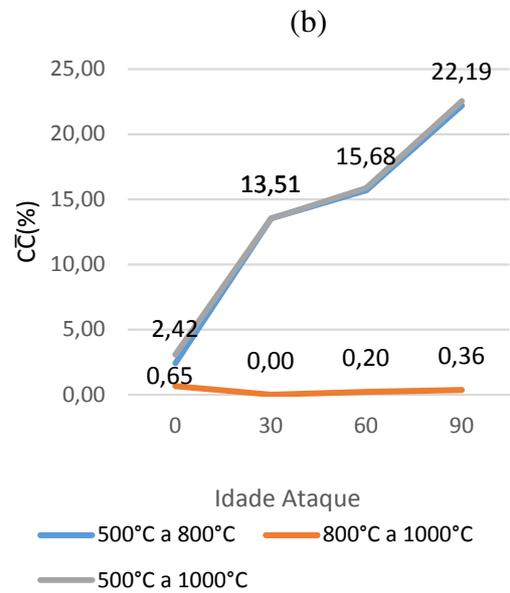
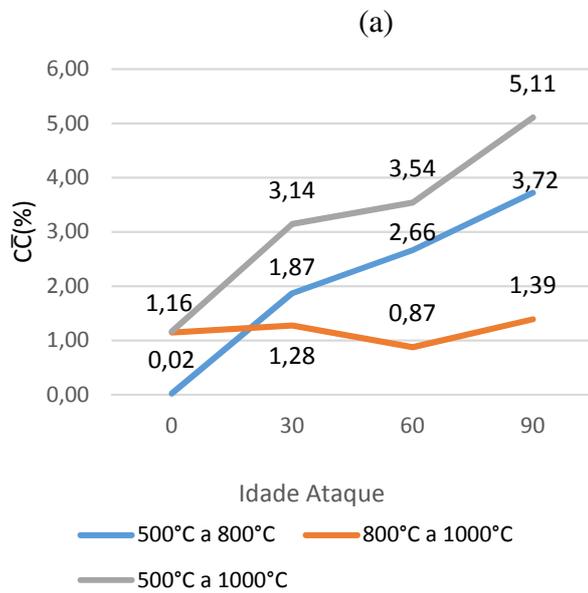
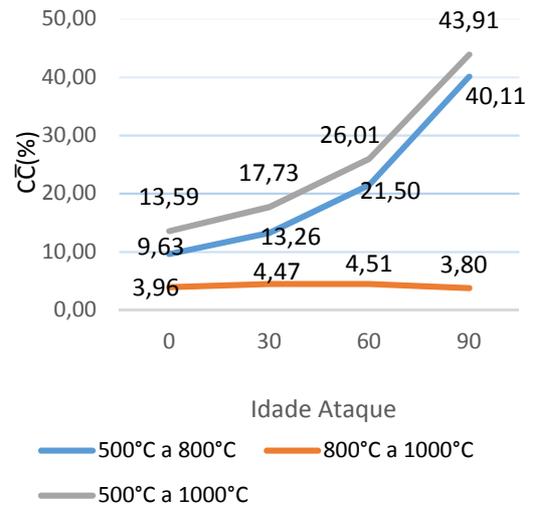
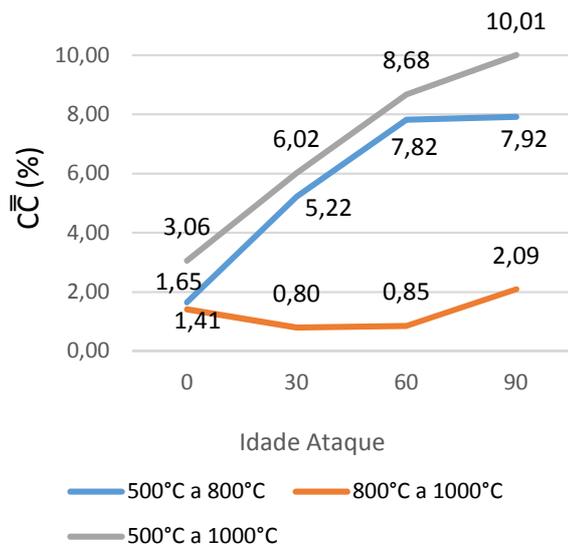


Figura 53: Perda de Massa entre 500°C e 1000°C nos ensaios termogravimétricos realizados na COPPE. (a) PR, (b) PR+L, (c) PR+SA, (d) PR+S.

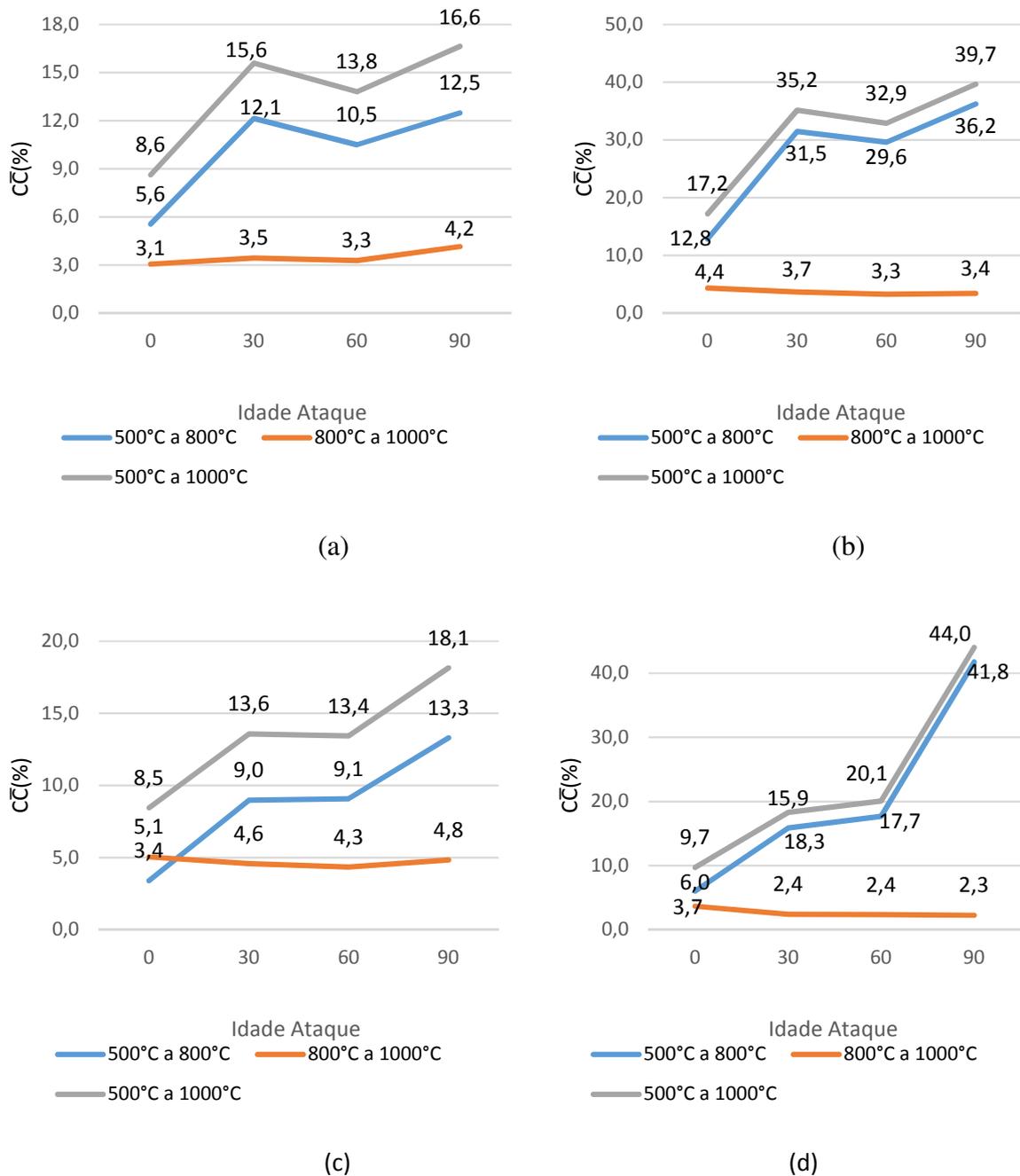


Figura 54: Perda de Massa entre 500°C e 1000°C nos ensaios termogravimétricos realizados na IPT. (a) PR, (b) PR+L, (c) PR+SA, (d) PR+S.

Conforme pode ser visto na figura 55, a pasta PR apresentou redução de 25% no teor de CH após 30 dias de ataque com ácido. Nenhuma diferença foi observada no conteúdo de CH em idades posteriores. O teor de carbonato de cálcio foi aumentado em cerca de 4,8 vezes até aos 60 dias de idade. Quase nenhuma diferença foi observada quando o ataque foi prolongado até os 90 dias de idade. Em relação à quantidade de água combinada, observou-se um aumento de cerca de 25% após 30 dias de ataque. O aumento no teor de água combinada está relacionado a uma hidratação tardia do cimento durante os primeiros 30 dias de ataque. Entre 30 e 60 dias de exposição, observa-se uma redução (em cerca de 8%) no teor combinado de água que é mantido quase constante até 90 dias de ataque.

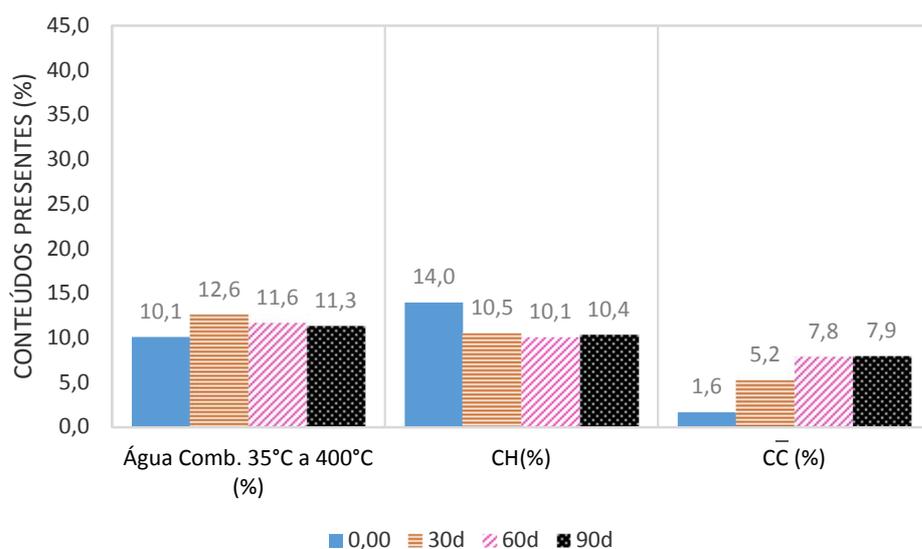


Figura 55: Conteúdos presentes na Pasta PR em função do tempo de carbonatação.

Os resultados apresentados na Figura 56 mostram que a pasta PR+SA apresentou teores de carbonato de cálcio de 1,9 e 3,7%, respectivamente, após 30 e 90 dias de exposição ao CO₂. O teor de CH para esta mistura (1,4% após a cura) foi reduzido para cerca de 0,7% durante este tempo de exposição. Em relação à quantidade de água combinada, foi aumentada em cerca de 14% após 30 dias de ataque e nenhuma diferença foi observada quando o ataque foi prolongado até os 90 dias de idade.

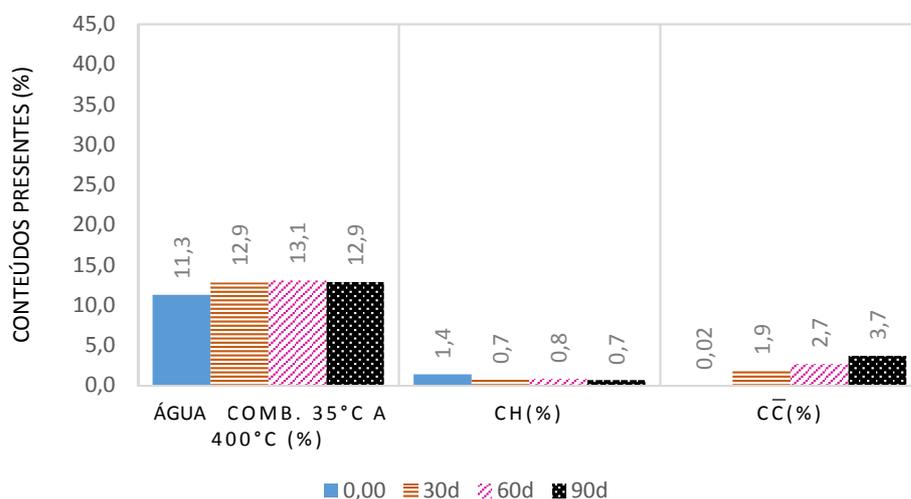


Figura 56: Conteúdos presentes na Pasta PR+SA em função do tempo de carbonatação.

Conforme apresentado pela figura 57, a pasta PR+S apresentou um aumento de 9,3 vezes no teor de carbonato de cálcio após 90 dias de ataque. Inversamente, no mesmo período, o teor de CH reduziu cerca de 95%. A água combinada experimentou um aumento de 22% após 30 dias de ataque com ácido. Este conteúdo, no entanto, diminuiu gradualmente, atingindo quase o mesmo conteúdo observado para a amostra de referência não atacada. Esta pasta apresentou em 90 dias alto teor de CC mesmo

com menor quantidade de cimento utilizada em sua formulação (1.055,5 kg/m³), em comparação as demais pastas. Vale ressaltar que a pasta de PR+S apresentou a maior redução de CH e o maior aumento de C \bar{C} entre as pastas estudadas.

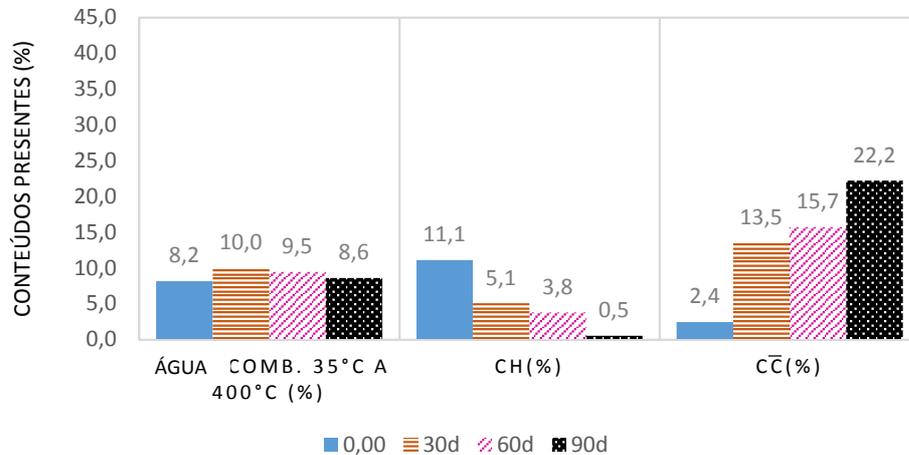


Figura 57: Fases presentes na Pasta PR +S em função do tempo de carbonatação.

Conforme apresentado pela figura 58, a pasta PR+L apresentou valores crescentes de carbonato de cálcio atingindo um valor 4,2 vezes maior que a amostra de referência após 90 dias de exposição ao ácido (ver Figura 51). O consumo de CH e água combinada, no entanto, foi reduzido apenas em cerca de 7% e 11% após 90 dias de exposição ao CO₂. Uma possível explicação para esse comportamento é a carbonatação de íons cálcio que estavam aprisionados pelo grupo polímero carboxílico. Além disso, o CH e o CSH podem ter sido cobertos e um pouco protegidos pelos filmes SBR.

É importante ressaltar que, com exceção da pasta PR+L, as outras pastas apresentaram um aumento de água combinada durante os 30 dias de ataque ácido indicando hidratação tardia mas o CH não apresentou aumento visto que é imediatamente consumido na reação de carbonatação.

Mesmo a pasta cimentícia PR tendo apresentado valores mais elevados de conteúdo de CH do que as pastas PR+L e PR+S, a pasta PR apresentou menor taxa de carbonatação com o tempo. Isso ajuda a entender que reduzir o conteúdo de CH não é suficiente para impedir a carbonatação.

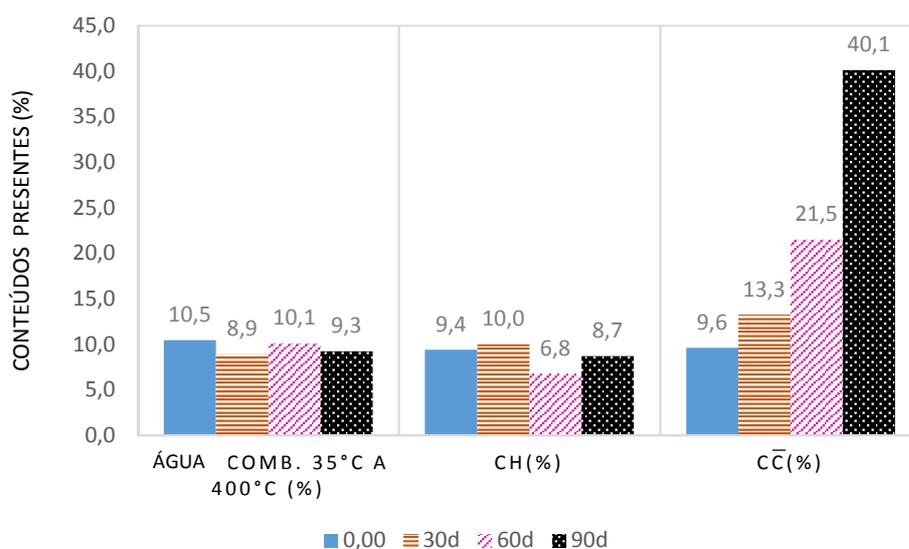


Figura 58: Fases presentes na Pasta PR+L em função do tempo de carbonatação.

De acordo com o cálculo estequiométrico da reação de carbonatação, a quantidade de carbonatos de cálcio ($C\bar{C}$) gerado pela carbonatação exclusiva do CH seria equivalente ao consumo do CH multiplicado pelo fator 1,35 (divisão da massa molar do $C\bar{C}$ (100g/mol) pela massa molar da CH (74g/mol)). Entretanto, como pode ser visto na Tabela 17 os teores de carbonato de cálcio formado foram muito superiores ao teórico calculado. Nesse cálculo foram descontados os teores de CH e $CaCO_3$ inicial dos teores em 90 dias de ataque ácido.

Tabela 17: Variação nos teores de CH e $C\bar{C}$ após 90 dias de carbonatação obtidos pelo ensaio de TG/DTG realizado na COPPE e comparativo com teor de $C\bar{C}$ considerando o cálculo estequiométrico.

	Consumo CH (%)	Formação $C\bar{C}$ (%)	Formação $C\bar{C}$ teórico (%)
PR	3,6	6,3	4,9
PR+L	0,7	30,5	0,9
PR+SA	0,7	3,7	1,0
PR+S	10,6	19,8	14,3

De acordo com Savija (2016) a carbonatação de todas as fases (CH, C-S-H e anidros) contribui significativamente para a formação de $CaCO_3$, e é comumente relatado que a quantidade total de $CaCO_3$ formada excede em muito a que poderia ser resultado da dissolução completa do CH. Essa constatação também foi feita por Rostami *et al.* (2012). O ensaio de termogravimetria também apresentou redução nos teores de água combinada que pode ser mais um indicativo de consumo do C-S-H.

Esses resultados trazem apenas um indicativo de carbonatação de C-S-H, etringita e anidros do cimento visto que a comparação está sendo feita entre amostras com idades distintas (a amostra atacada possui 14 dias de cura + 90 dias de exposição ao ácido e a amostra de referência tem apenas 14 dias de cura). O mais preciso seria realizar comparativo com uma referência da mesma idade visto que a microestrutura da pasta muda com a hidratação.

5.2.3 Identificação da frente de avanço da carbonatação com o tempo

Os teores dos água combinada, portlandita e carbonato de cálcio das camadas das pastas em função do tempo de carbonatação medidos através de análise térmica, podem ser encontrados detalhados em tabelas no apêndice.

Os resultados estão de acordo com os obtidos por Barlet *et al.* (2007), Kutchko *et al.* (2006) e Vecchia (2012) que verificaram que a carbonatação da pasta cimentícia Portland ocorre da borda em direção ao núcleo. Neves Junior (2014) observou que a superfície externa da pasta cimentícia foi carbonatada muito mais rapidamente que as outras regiões mais internas.

Pasta PR

A Figura 59 apresenta as curvas de DTG da pasta PR nas camadas CS, CI e CN, em função do tempo de exposição ao ataque ácido (30 dias, 60 dias e 90 dias).

É possível observar que embora ocorram os mesmos eventos típicos de perda de massa, as intensidades dos picos são significativamente modificadas com o tempo de exposição de CO₂ e ocorrem de maneira mais intensa na camada mais externa (CS).

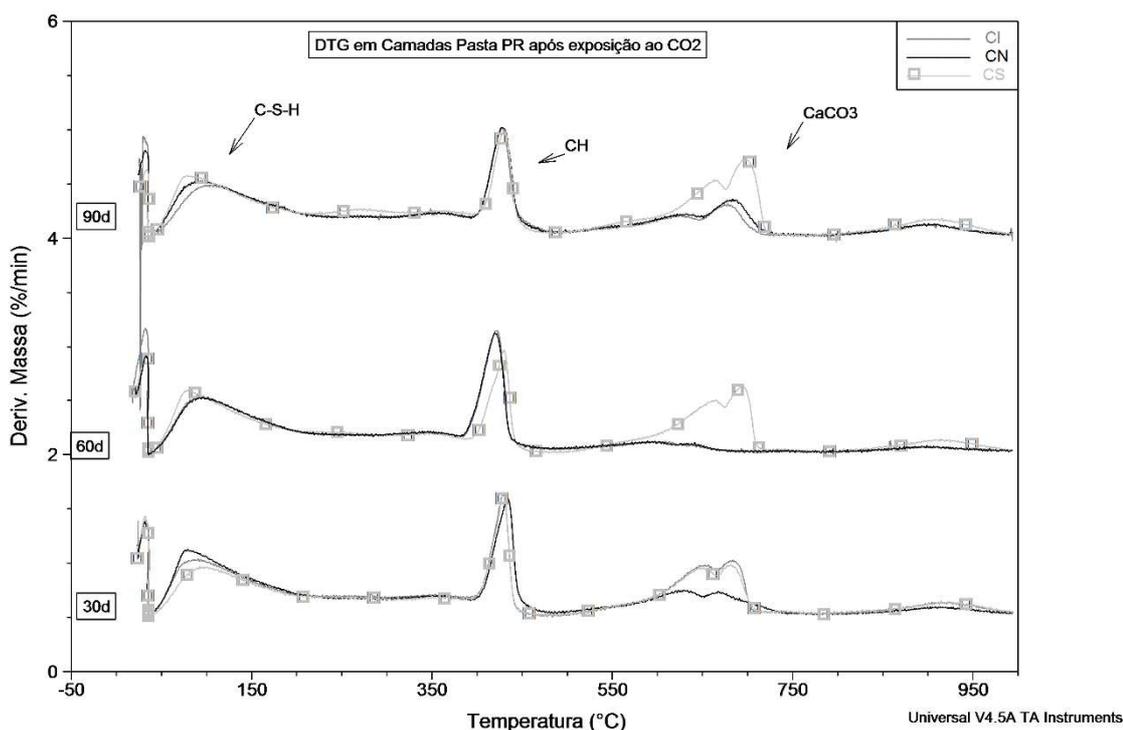


Figura 59: Análise termogravimétrica das camadas da Pasta PR após exposição ao CO₂.

Conforme apresentado na Figura 60, houve uma redução crescente no conteúdo de CH para a amostra extraída da camada externa, atingindo uma redução de 25% após 90 dias de ataque ácido. O teor de carbonato de cálcio aumenta nas camadas mais externas. Para a idade de 90 dias, esse valor foi aumentado em cerca de 2,5 vezes. Em relação à quantidade de água combinada, quase nenhuma mudança foi observada após 30 dias de ataque para as amostras de todas as regiões. Entre 30 e 60 dias de exposição, observa-se um aumento (em cerca de 12%) no conteúdo de

água combinada da camada externa, que também aumentou até 90 dias de ataque (~ 28%). Para as outras duas camadas, não foram observadas diferenças significativas com o envelhecimento (diferença menor que 14%), conforme apresentado pela Figura 61.

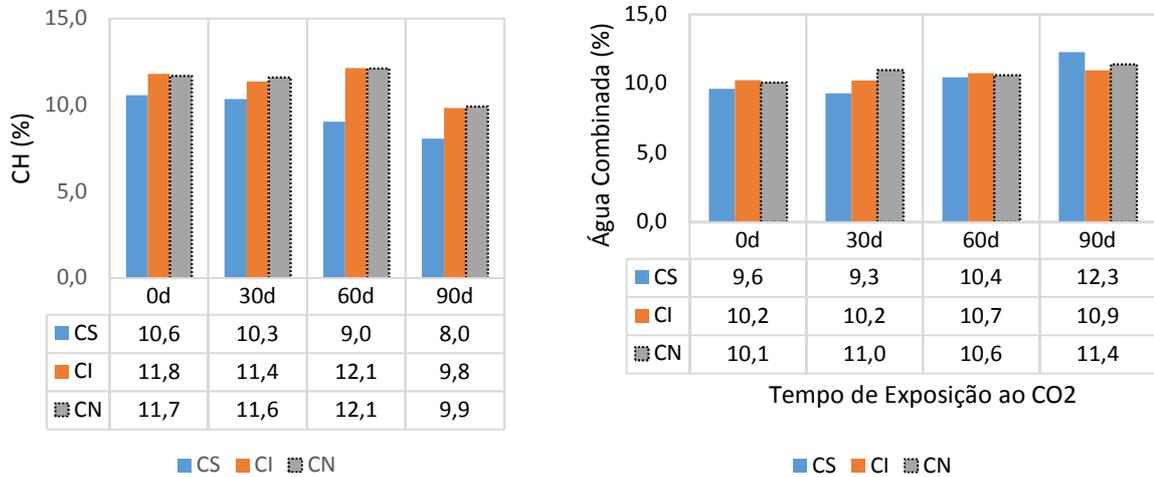


Figura 60: Teores nas camadas da Pasta PR em função do tempo de exposição ao CO₂ (a) de CH (b) de água combinada.

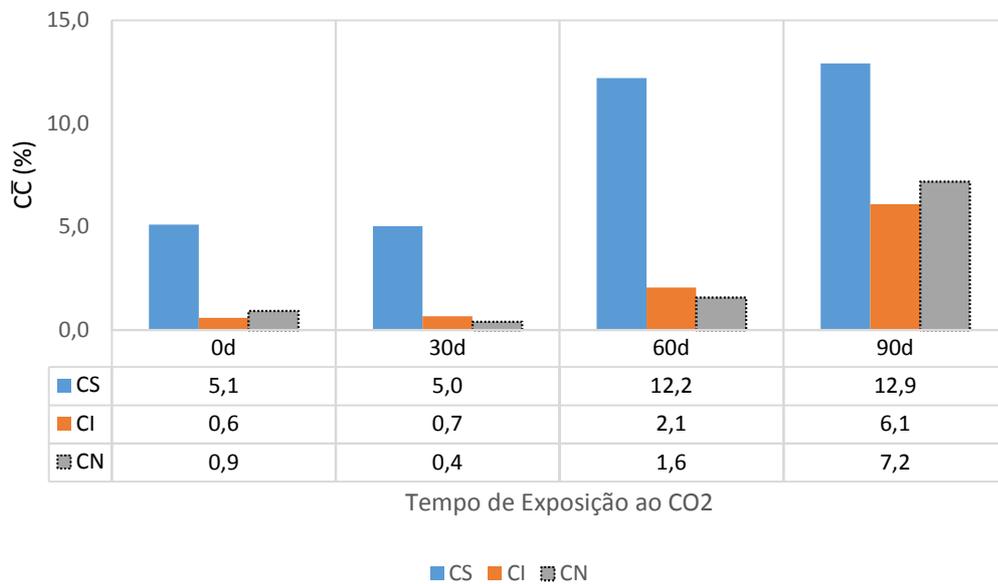


Figura 61: Teores de C \bar{c} nas camadas da Pasta PR em função do tempo de exposição ao CO₂.

Pasta PR+SA

A Figura 62 apresenta as curvas de DTG da pasta PR +SA nas camadas CS, CI e CN, em função do tempo de exposição ao ataque ácido (30 dias, 60 dias e 90 dias).

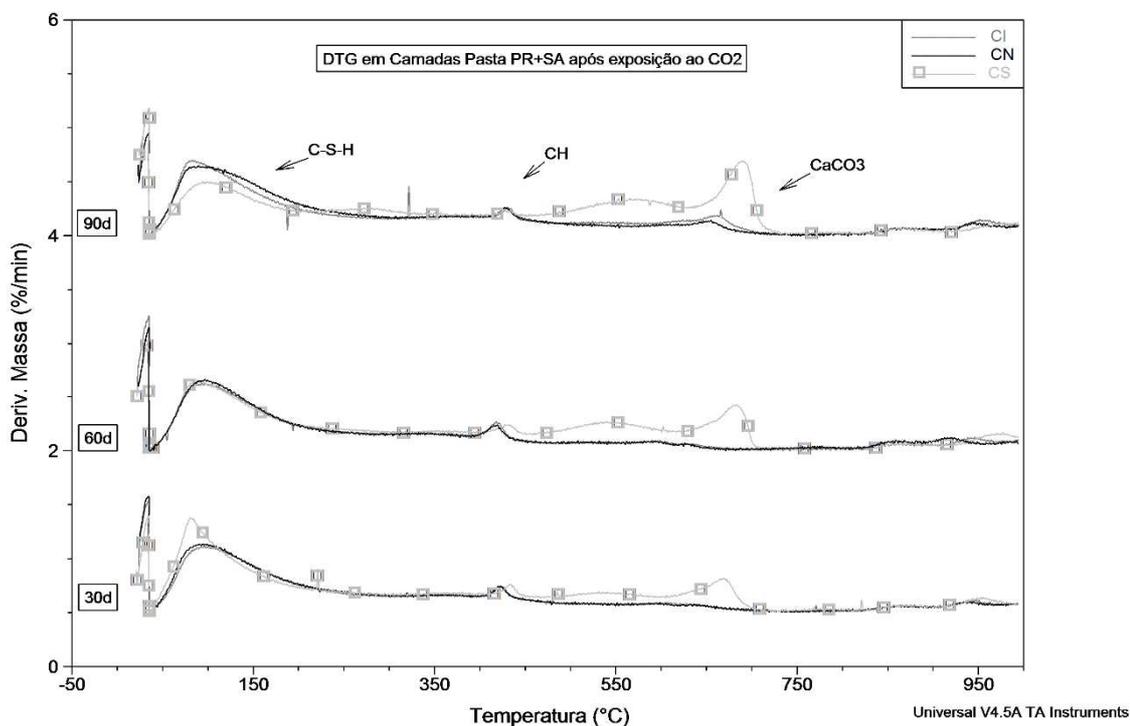


Figura 62: Ensaio Térmico da Pasta PR+SA após 90 dias de exposição ao CO2 realizado em camadas.

A Figura 63 mostra que a pasta PR+SA apresentou um aumento significativo da quantidade de $C\bar{C}$ com o tempo de ataque de carbonatação na camada de CS, crescendo de 0,9% para 13,1% após 90 dias. Nesta mesma camada o CH foi quase totalmente consumido, passando de 0,7% para 0,2%. A camada CI apresentou aumento do conteúdo de $C\bar{C}$ apenas com 90 dias de ataque ácido. E a camada CN não apresentou aumento no teor de $C\bar{C}$, indicando que essa camada não foi carbonatada. Como observado para a análise global, o conteúdo de água combinada dessa pasta foi o maior entre as pastas estudadas, conforme mostrado na Figura 64. Devido ao baixo teor de CH e ao sucessivo aumento do teor de carbonatação na camada de CS, é possível inferir que a reação de carbonatação está ocorrendo simultaneamente pelo consumo de CH, C-S-H e fases anidras. Além disso, os íons Ca^{2+} dissolvidos do CH das zonas mais centrais pela solução ácida são lixiviados para uma zona mais externa da matriz da pasta cimento, precipitando carbonato de cálcio (Kutchko et. al, 2007).

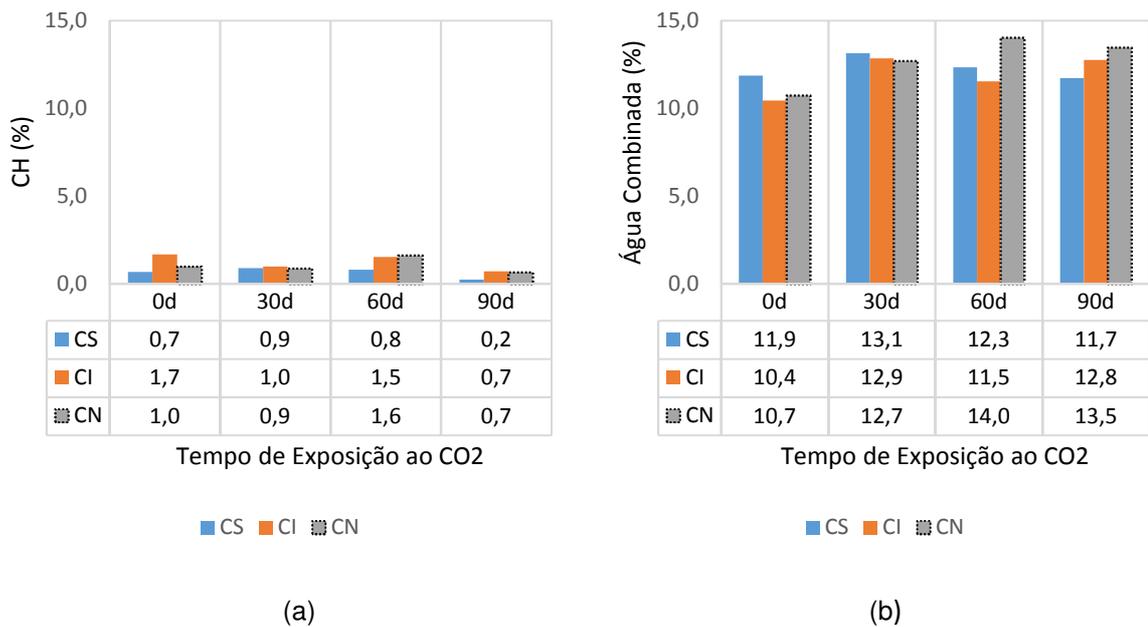


Figura 63: Teores nas camadas da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao CO₂ (a) de Portlandita (CH) e (b) de água combinada.

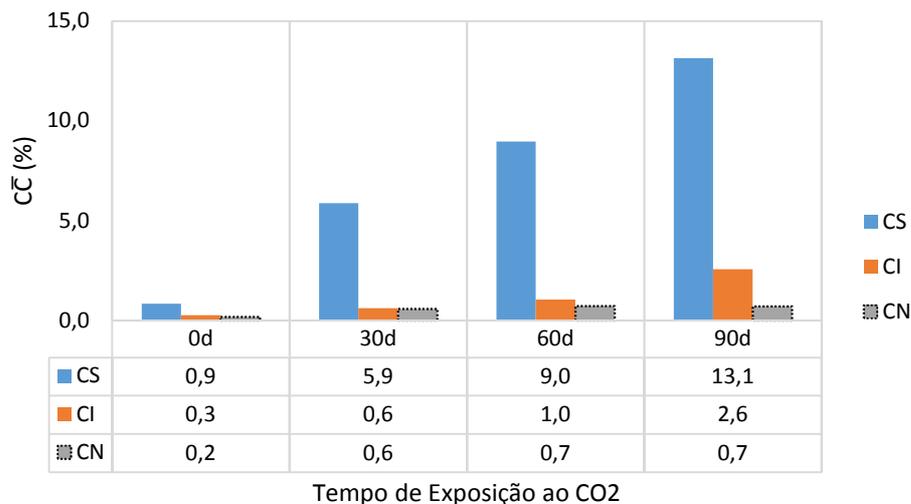


Figura 64: Teores de Carbonato de Cálcio (CC) nas camadas da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao CO₂.

Pasta PR+L

A Figura 65 apresenta as curvas de DTG da pasta PR+L nas camadas CS, CI e CN, em função do tempo de exposição ao ataque ácido (30 dias, 60 dias e 90 dias). É possível observar que a análise térmica da pasta PR+L apresenta um pico de perda de massa imediatamente anterior ao pico da Portlandita na faixa de 300°C a 400°C que não sofre alterações independente da camada da amostra analisada ou a idade de carbonatação. Conforme visto por Oliveira (2011) e Vitorino (2017) que realizaram análise térmica do polímero SBR, esse range de temperatura pode estar associado à degradação do polímero.

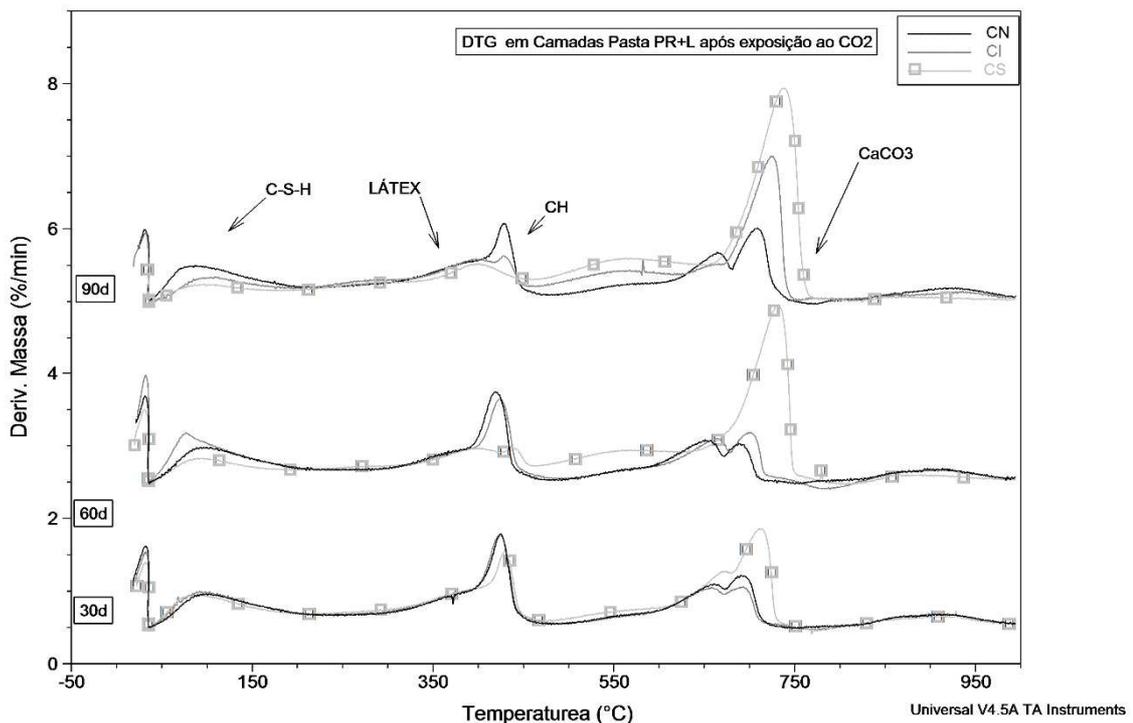
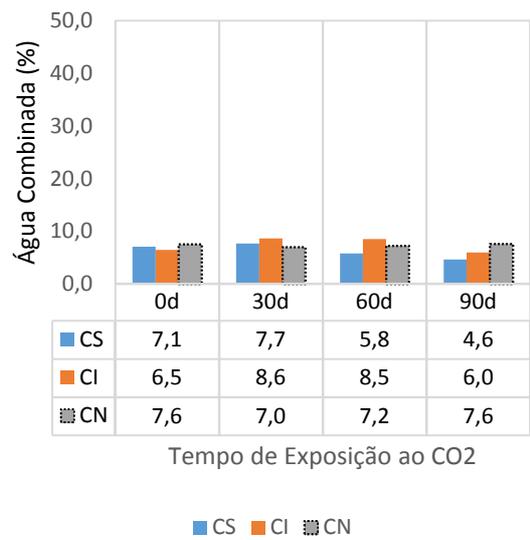
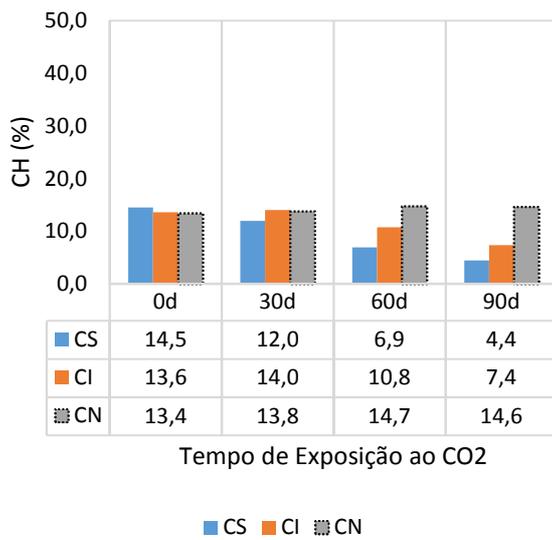


Figura 65: Ensaio Térmico da Pasta PR+L após exposição ao CO₂ realizado em camadas.

Conforme apresentado na Figura 66, a pasta PR+L apresentou aumento de quatro vezes no teor de carbonato de cálcio na camada externa (CS) passando de 11,8% para 48,3% após 90 dias de exposição ao CO₂. O conteúdo de C \bar{C} na camada intermediária (CI) teve um incremento significativo após 60 dias de carbonatação, chegando a 31,5% aos 90 dias de ataque, enquanto a camada (CN) apresentou acréscimo significativo apenas com 90 dias de ataque ácido (20,6%). O teor de CH da CS diminuiu de 14,5% para 4,4% após 90 dias de ataque (70% de redução), fato diferente do apresentado pelos resultados globais nos quais não foi observada redução significativa no conteúdo de CH. A camada CN não apresentou uma mudança significativa na quantidade de CH com o aumento do tempo de ataque, embora o conteúdo de C \bar{C} tenha aumentado. A Figura 67 mostra que a redução do teor combinado de água foi de 7,1% para 4,6% na CS e de 6,5% para 6% na CI após 90 dias de teste, o que pode indicar que a carbonatação também ocorreu através do C-S-H. Assim como o conteúdo de CH, a quantidade de água combinada da camada CN não foi afetada pelo ataque ácido. Apesar do alto teor de C \bar{C} nesta pasta, a carbonatação parece ainda não ter se estabilizado na CS, como ocorreu com a pasta PR+S. Logo esta camada ainda pode carbonizar mais devido à disponibilidade de CH.



(a) CH

(b)

Figura 66: Teores nas camadas da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao CO₂ (a) de Portlandita (b) de Água combinada.

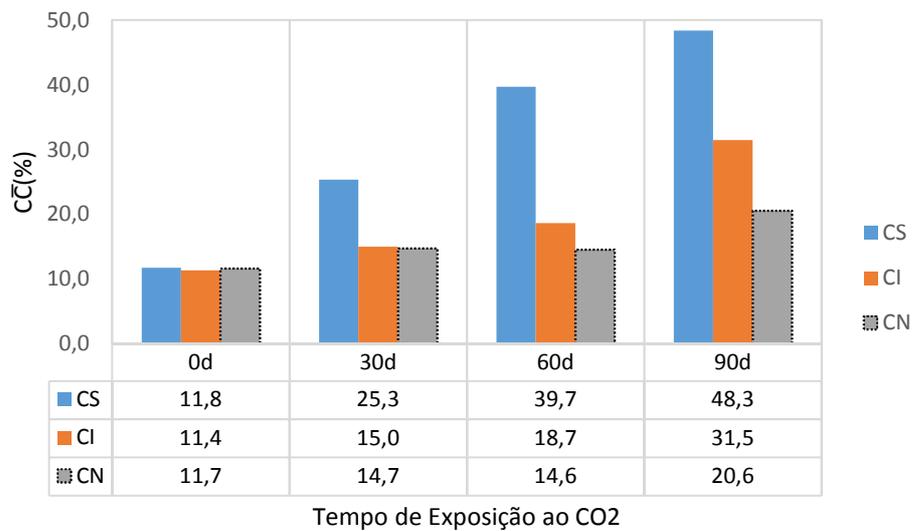


Figura 67: Teores de Carbonato de Cálcio nas camadas da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao CO₂.

Pasta PR+S

A Figura 68 apresenta as curvas de DTG da pasta PR+S nas camadas CS, CI e CN, em função do tempo de exposição ao ataque ácido (30 dias, 60 dias e 90 dias).

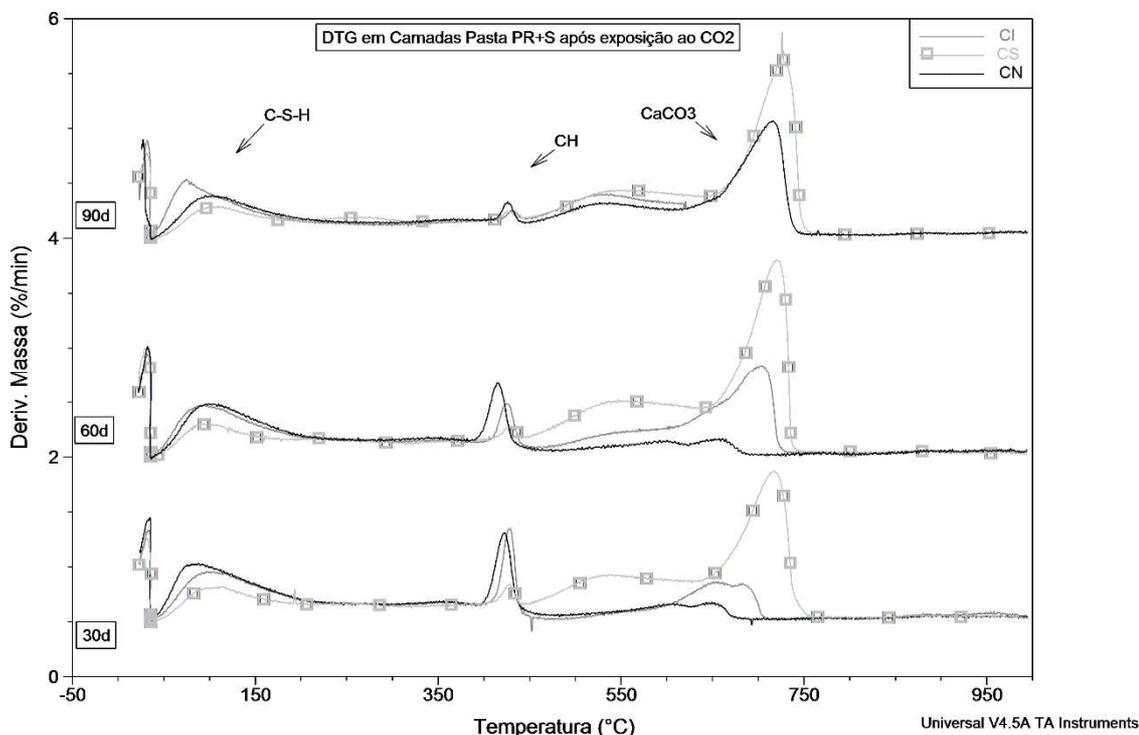


Figura 68: Ensaio Térmico da Pasta PR+S após 90 dias exposição ao CO₂ realizado em camadas.

A Figura 69 mostra que todas as camadas da pasta PR+S tiveram oscilação significativa do conteúdo de CH e C \bar{C} desde os primeiros dias de exposição ao CO₂. Pode-se verificar que o teor de carbonato de cálcio na camada CS aumentou de 5,2% para 30% após 60 dias de carbonatação e permaneceu em 30,8% após 90 dias. O conteúdo de CH reduziu de 8,2% para 0,4% na camada de CS após 90 dias de ataque. Depois dos 30 dias de ataque ácido, quando o CH apresentou uma quantidade insignificante na camada externa (CS), as camadas internas começaram a carbonatar. Aos 90 dias de ataque, a camada de núcleo (CN) apresentou 0,5% de CH, confirmando que a frente de ataque ácido chegou efetivamente nesta camada para esta pasta. Como nas análises globais de TG, a água combinada foi reduzida com o tempo de carbonatação, conforme apresentado na Figura 70. Essa redução foi mais significativa na camada superficial (CS). O grande teor de carbonatação e a baixa quantidade de CH após 90 dias, mesmo nas camadas internas, podem indicar que a maior relação a/m_c pode resultar em baixa compactação dessa pasta cimentícia, permitindo uma rápida frente de avanço de carbonatação.

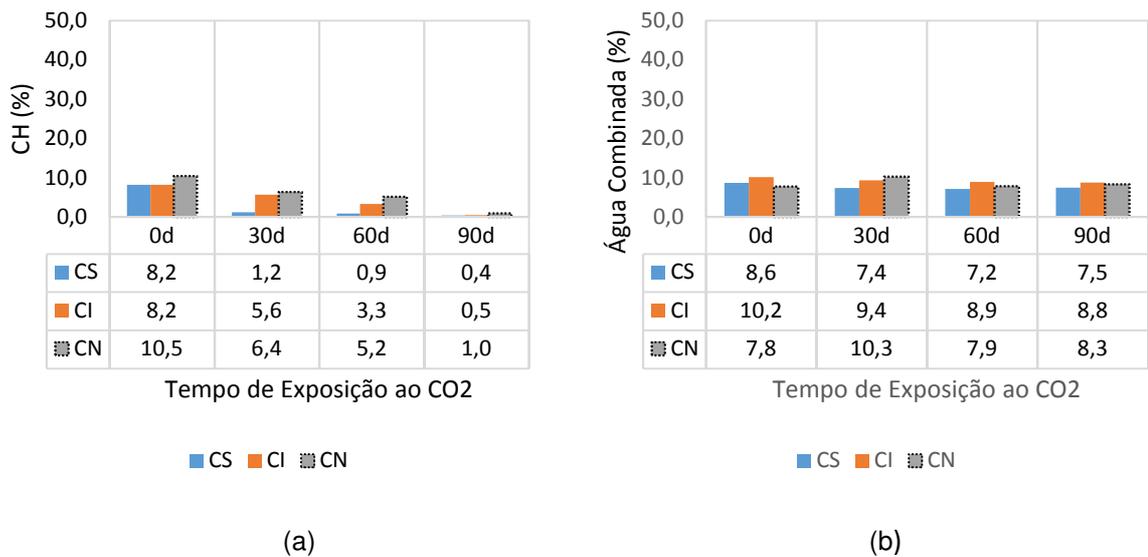


Figura 69: Teores nas camadas da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao CO₂ (a) CH e (b) água combinada.

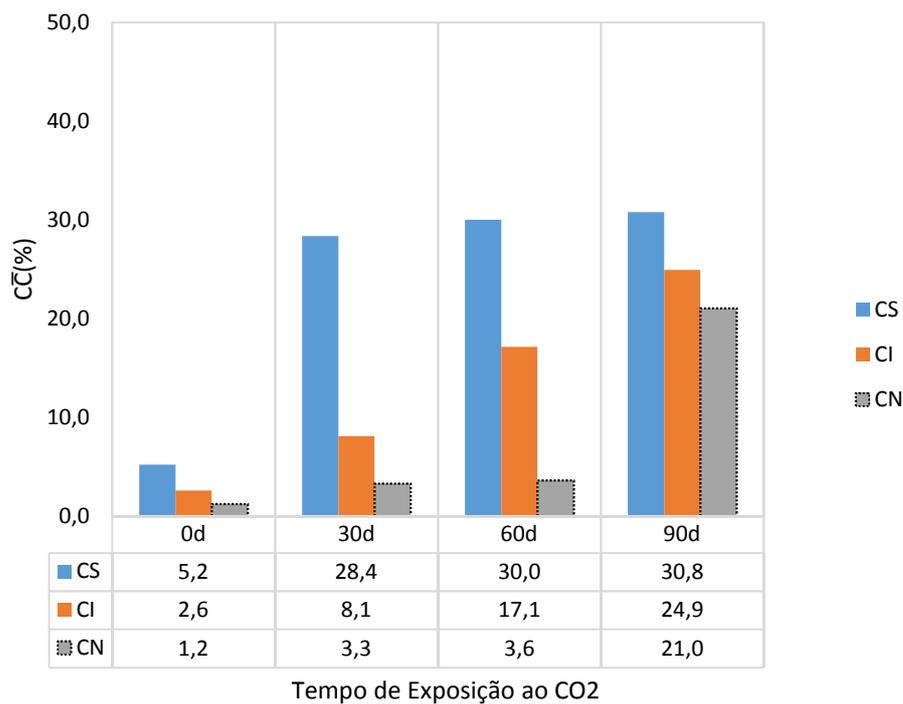


Figura 70: Teores de Carbonato de Cálcio nas camadas da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao CO₂.

Similar ao que foi feito com os resultados de carbonatação das amostras globais, registrou-se a variação nos teores de CH e C̄C após 90 dias de carbonatação da camada CS obtidos pelo ensaio de TG/DTG fez um comparativo com teor de C̄C considerando o cálculo estequiométrico da carbonatação exclusiva do CH. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 18. Pode-se observar que as camadas mais externas (CS) das quatro formulações apresentaram aumento no teor de C̄C

muito superior ao teor calculado a partir da estequiometria baseada no teor consumido de CH da respectiva camada. Além da carbonatação dos outros componentes (como anidros, etringita e C-S-H) uma possível explicação obtida seria a perda de água combinada que se difunde e lixivia os íons Ca^{2+} do CH das regiões internas para as regiões externas da amostra, conforme reportado por Neves Junior (2014).

Tabela 18: Variação nos teores de CH e $\text{C}\bar{\text{C}}$ após 90 dias de carbonatação da camada CS obtidos pelo ensaio de TG/DTG e comparativo com teor de $\text{C}\bar{\text{C}}$ considerando o cálculo estequiométrico.

	Consumo CH (%)	Formação $\text{C}\bar{\text{C}}$ (%)	Formação $\text{C}\bar{\text{C}}$ teórico (%)
PR	2,51	7,79	3,39
PR+L	10,11	36,59	13,65
PR+SA	0,66	12,29	0,89
PR+S	7,81	25,58	10,55

5.2.4 Análise Termogravimétrica Global em duplicata

Os ensaios de análise térmica de todas as pastas cimentícias em todas as idades de ataque foram realizados em dois laboratórios diferentes, de forma a obter maior confiabilidade nos resultados.

A COPPE utilizou o equipamento *SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments*, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e cadinho aberto de platina. Já o IPT utilizou o equipamento *TA Instrument, modelo SDT 2960 Simultaneous*, com fluxo de Nitrogênio de 50mL/min e cadinho aberto de alumina. A taxa de aquecimento de ambos os ensaios foi de 10 °C/min, com a temperatura variando de 35 °C até 1000 °C.

No geral, os teores de carbonatação das pastas obtidos nos ensaios do IPT foram maiores que os obtidos nos ensaios da COPPE, o que pode ser atribuído ao fato dos ensaios do IPT (em São Paulo) terem sido realizados em média 2 meses após os ensaios da COPPE (no Rio de Janeiro) devido a problemas logísticos e atraso no envio das amostras. Dessa forma, as amostras do IPT tiveram maior tempo de exposição ao ambiente, o que pode ter propiciado a carbonatação natural.

Embora as condições de ensaios tenham sido diferentes nos dois laboratórios, os resultados podem ser utilizados para comparativos qualitativos e verificação de tendências da carbonatação.

Os gráficos da Figura 71 à Figura 74 apresentam os resultados térmicos das quatro pastas obtidos pelos laboratórios IPT e UFRJ/COPPE. Conforme pode ser observado, os resultados de ambos os laboratórios apresentaram a mesma tendência de aumento do teor de carbonato de cálcio com o tempo de exposição ao CO_2 .

É possível observar também que nas análises de ambos os laboratórios as pastas PR+L e PR+S apresentaram os maiores teores de carbonatação, seguida das pastas PR e PR+S.

Conforme a Figura 71, a pasta PR após 90 dias de exposição ao CO_2 apresentou teor

de carbonato de cálcio passando de 5,56% para 12,49%, de acordo com os dados do IPT, e passando de 1,65% para 7,92%, de acordo com os dados da COPPE.

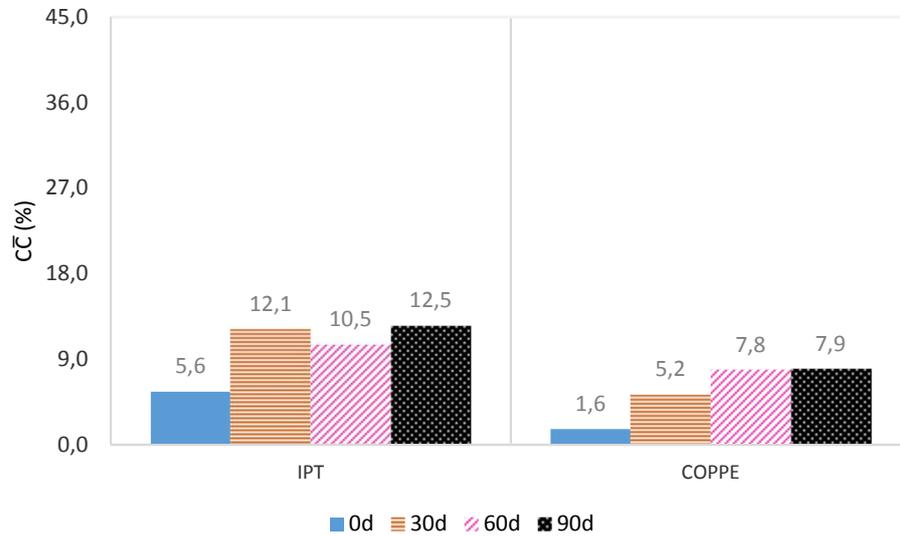


Figura 71: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (CC) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR.

Conforme a Figura 72, a pasta PR+L após 90 dias de exposição ao CO_2 apresentou teor de carbonato de cálcio saltando de 12,85% para 36,23%, de acordo com os dados do IPT, e saltando de 9,63% para 40,11%, de acordo com os dados da COPPE.

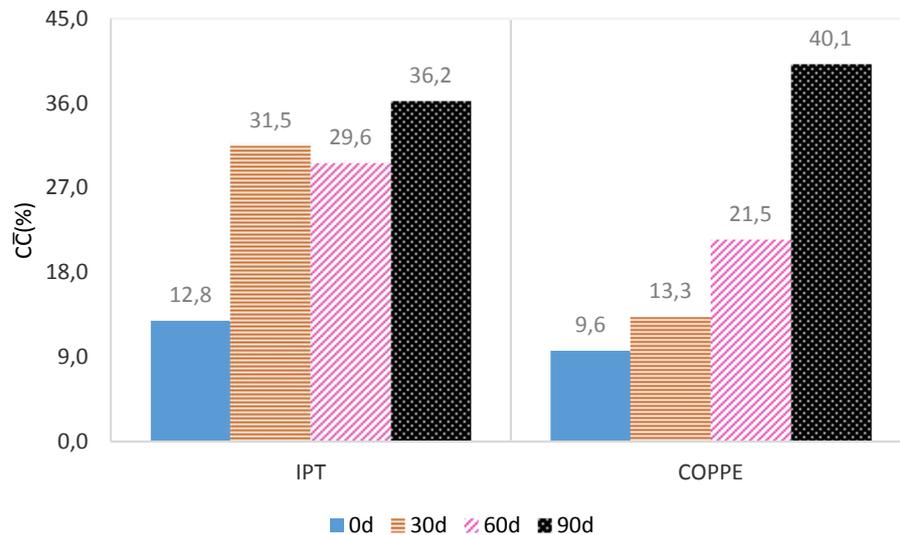


Figura 72: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (CC) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+L.

Conforme a Figura 73, a pasta PR+SA após 90 dias de exposição ao CO_2 apresentou teor de carbonato de cálcio aumentando de 3,41% para 12,53%, de acordo com os dados do IPT, e aumentando de 0,02% para 3,72%, de acordo com os dados da COPPE.

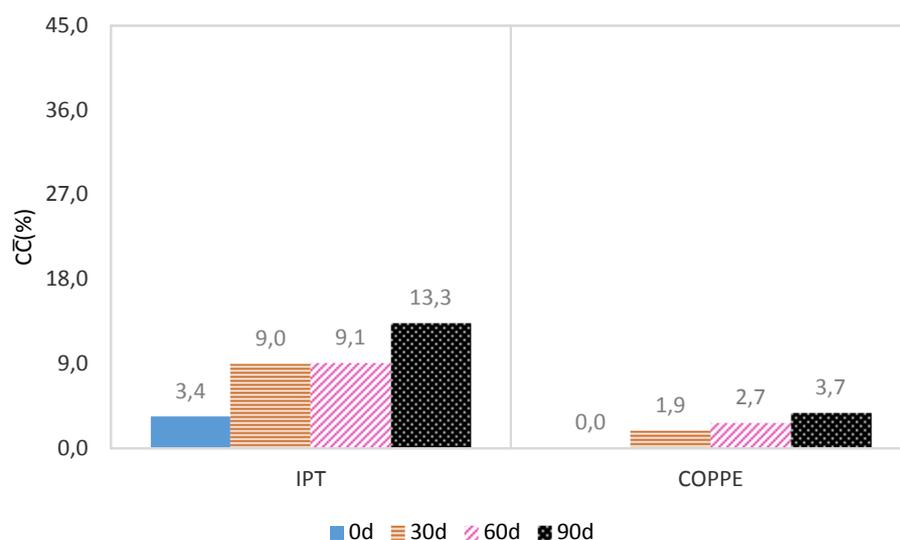


Figura 73: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (CC) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+SA.

Conforme a Figura 74, a pasta PR+S após 90 dias de exposição ao CO₂ apresentou teor de carbonato de cálcio saltando de 6% para 41,3%, de acordo com os dados do IPT, e saltando de 2,4% para 22,2%, de acordo com os dados da COPPE.

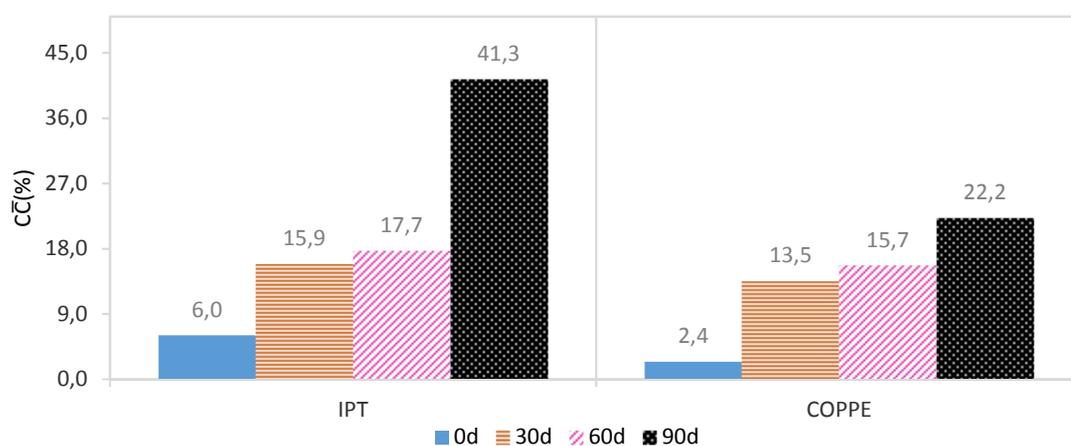


Figura 74: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (CC) obtidos nos ensaios termogravimétricos no IPT e na COPPE da pasta PR+S.

Conforme feito nos resultados do ensaio de termogravimetria realizados pela COPPE, foi realizado um comparativo das variações dos teores de CH e CC em 90 dias de carbonatação (descontando os teores iniciais) obtidos pelo ensaio de TG/DTG com teor de CC considerando o cálculo estequiométrico da carbonatação apenas do CH. Como pode ser visto na Tabela 19 os teores de carbonato de cálcio formado nessas

análises também foram superiores ao teórico calculado trazendo um indicando que carbonatação não ocorreu apenas com o consumo de CH.

Tabela 19: Variação nos teores de CH e C \bar{C} após 90 dias de carbonatação obtidos pelo ensaio de TG/DTG realizado no IPT e comparativo com teor de C \bar{C} considerando o cálculo estequiométrico.

	Consumo CH (%)	Formação C\bar{C} (%)	Formação C\bar{C} teórico (%)
PR	3,2	6,9	4,4
PR+L	4,4	23,4	6,0
PR+SA	0,5	9,9	0,6
PR+S	4,9	35,3	6,6

5.3 Difratomia de Raios-X

5.3.1 Difratomia de Raios-X das amostras de referência

Os ensaios de difração de Raios-X permitiram identificar os principais minerais presentes nas pastas cimentícias antes e após o ataque ácido. Na Figura 75 é apresentado um difratograma típico obtido de pasta cimentícia utilizada nesta dissertação. Pode-se observar fases do cimento ainda anidro (Belita - C₂S, Alita - C₃S, Ferrita - C₄AF e Aluminato - C₃A), produtos da hidratação (Etringita - AFt, Portlandita - CH) e polimorfos do carbonato de cálcio - C \bar{C} (calcita, vaterita e aragonita). Também foi possível identificar os halos de amorfismo referentes às fases não cristalinas, devido à presença de C-S-H, sílica ativa, látex, entre outros aditivos.

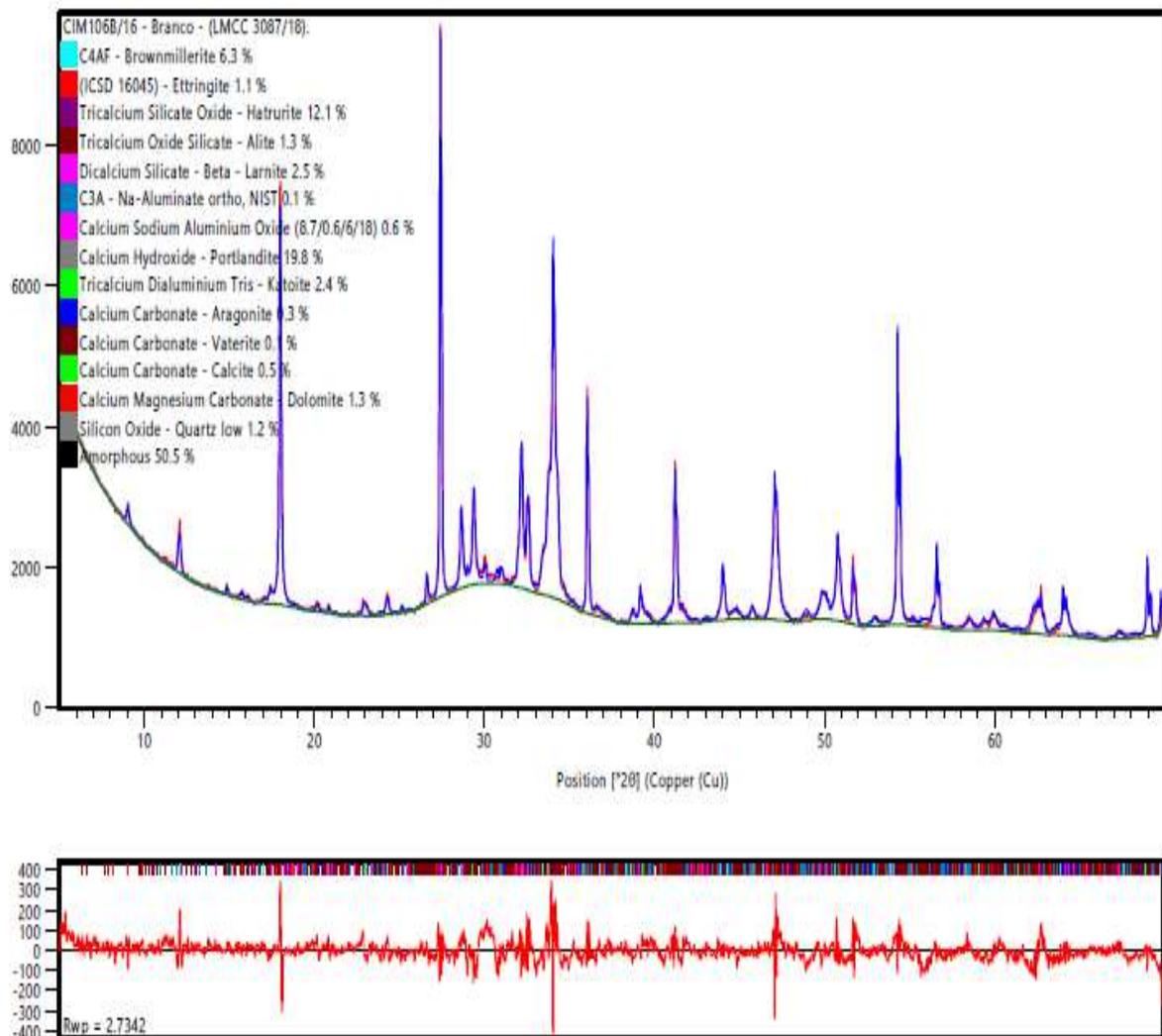


Figura 75: Difrátograma de raios-X da pasta PR antes da exposição ao CO₂.

Os demais difratogramas encontram-se no apêndice ao final da dissertação. A quantificação das análises dos difratogramas de raios-X das pastas hidratadas não atacadas está apresentada na Figura 76.

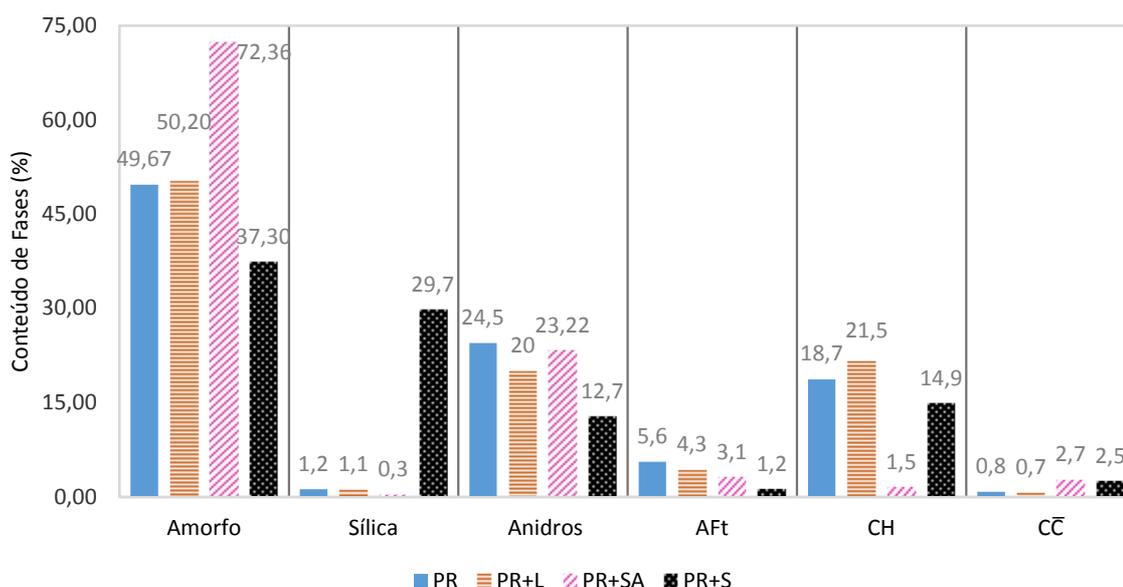


Figura 76: DRX das Pastas PR, PR+L e PR+SA Hidratadas sem ataque.

É possível identificar a presença de 30% de sílica na pasta PR+S, confirmando a adição de sílica cristalina em sua composição. Devido à presença da sílica cristalina, essa pasta apresentou o menor teor de amorfismo. A utilização de menor quantidade de cimento em sua composição (1.056 kg/m^3) ocasionou o menor teor de compostos anidros (12,7%) e baixos teores de produtos de hidratação obtendo apenas 1,2% de Etringita e 14,9% de Portlandita. Os baixos teores de CH para a pasta PR+S também foram observados nos ensaios termogravimétricos.

Devido à presença de sílica ativa na pasta PR+SA, pode-se observar que essa pasta apresentou o menor teor de CH (1,5%) e o maior teor de amorfismo (72,36%) devido à reação pozolânica que consome a portlandita e produz C-S-H. O menor teor de portlandita também foi observado nos ensaios termogravimétricos

Também é possível verificar pequena carbonatação das pastas, assim como observado no ensaio de análise térmica, mesmo não tendo submetido essas amostras ao ensaio de ataque com gás carbônico. O que pode ser explicado pela carbonatação natural devido às condições de armazenamento e à preparação das amostras antes do ensaio.

A pasta PR+L antes de ser submetida ao ataque ácido apresentou baixo teor de carbonato de cálcio no ensaio de difratometria de raios-x (0,7%), diferentemente do maior teor apresentado na análise termogravimétrica (9,6%). Além disso, o teor de CH (21,5%) foi mais alto que o teor obtido na TG (9,4%). Esses resultados levantam a hipótese de que durante o ensaio térmico ocorreu a decomposição do látex e pode ter ocorrido carbonatação dos íons Ca^{2+} que estavam aprisionados pelo polímero e também pode ter ocorrido a reação das cadeias de carbono liberado pelo polímero e o CH da pasta, formando carbonato de cálcio.

Os ensaios de DRX identificaram presença de anidros na pasta hidratada, conforme mostrado na figura 77, indicando que as pastas não finalizaram o processo de hidratação durante a cura e podem sofrer hidratação tardia durante o ensaio de carbonatação. As pastas apresentaram um total de 12,7% a 24,5% de anidros.

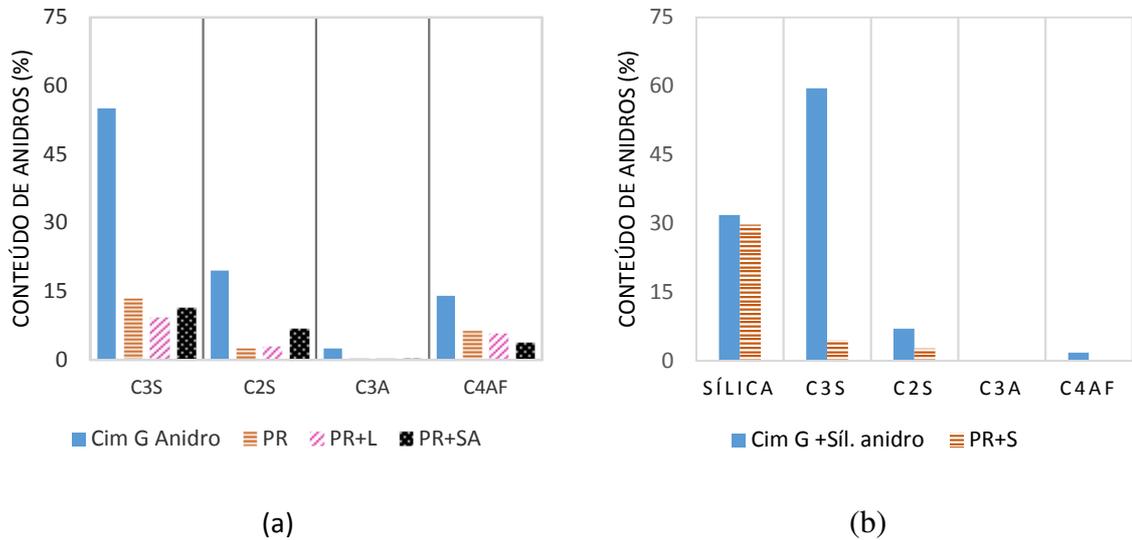


Figura 77: DRX apresentando as fases Anidras (a) do Cimento G e das Pastas PR, PR+L e PR+SA Hidratadas sem ataque e (b) do Cimento G +Sílica e da Pasta PR+S Hidratada sem ataque.

A Figura 78 apresenta os polimorfos do carbonato de cálcio apresentados nas pastas cimentícias.

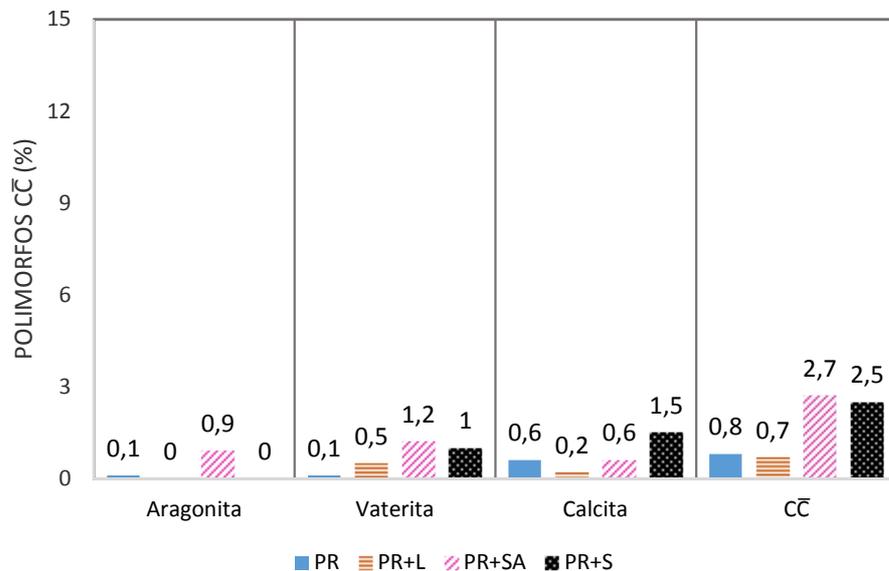


Figura 78: DRX apresentando os polimorfos do carbonato de cálcio (C̄C̄) das Pastas antes do ataque ácido.

5.3.2 Difractometria de Raios-X das amostras atacadas

Os gráficos da Figura 79 a Figura 82 apresentam a quantificação das fases identificadas no ensaio de DRX das quatro pastas cimentícias hidratadas, em função do tempo de ataque ácido. Foram quantificados nas análises de DRX os compostos anidros totais, as fases hidratadas e os carbonatos totais. Também estão apresentados o grau de amorfismo das pastas.

Conforme observado também nos ensaios termogravimétricos, há redução do teor de Portlandita e aumento no teor de carbonato de cálcio em função do tempo de exposição das amostras ao gás carbônico para todas as pastas analisadas (com exceção da idade de 60 dias) corroborando que a Portlandita reage com o dióxido de carbono para formar o carbonato de cálcio.

O ensaio de difratometria das pastas atacadas por 60 dias não apresentaram valores de carbonato de cálcio coerentes visto que as amostras atacadas por 60 dias apresentaram redução do valor de carbonato de cálcio em comparação as amostras atacadas por 30 dias. Esse resultado parece ser um problema de amostragem. Os ensaios de difratometria de raios-x e termogravimétricas apresentaram tendência de crescimento dos teores de carbonato de cálcio em função do tempo de exposição da amostra ao gás carbônico.

Assim como na análise termogravimétrica, as pastas PR e PR+SA apresentaram os menores teores de carbonato de cálcio. Já as pastas PR+L e PR+S apresentaram os maiores teores de carbonatação.

Observa-se a elevada redução dos compostos anidros com o tempo que pode estar associada à hidratação tardia e também associada à carbonatação de forma direta, através do consumo dos próprios compostos anidros, ou de forma indireta, visto que a carbonatação dos produtos de hidratação do cimento demanda que os compostos anidros reajam para fornecimento de novos produtos de hidratação necessários para reação com o meio ácido.

As pastas com maiores teores de carbonato de cálcio apresentaram menor grau de amorfismo, apresentando indicativo que provavelmente a carbonatação também ocorreu através do consumo do C-S-H. Entretanto, cabe uma ressalva, visto que não ocorreu uma tendência muito clara de variação do teor de amorfismo com o aumento da carbonatação já que os polimorfos dos carbonatos também podem ser amorfo. Além disso, a reação de carbonatação também ocorre com outros compostos cristalinos, tais como, os anidros, a etringita. Por fim, a hidratação tardia contribui para formação de produtos cristalinos e também amorfo.

Observa-se uma tendência da redução do teor de etringita, indicando que a mesma também pode ser consumida pela reação de carbonatação. A etringita foi observada em maior quantidade na pasta PR (5,3% após 90 dias) que obteve a menor carbonatação (5% em 90 dias) o que pode ser explicado pela maior preservação da amostra e com isso o cimento pôde reagir mais ao longo do tempo, conforme observado também por Costa *et al.* (2018).

Observa-se que a sílica cristalina presente na pasta cimentícia PR+S manteve o seu teor inalterado após a hidratação, mostrando que não é um material com atividade cimentícia, e após a carbonatação, mostrando ser inerte.

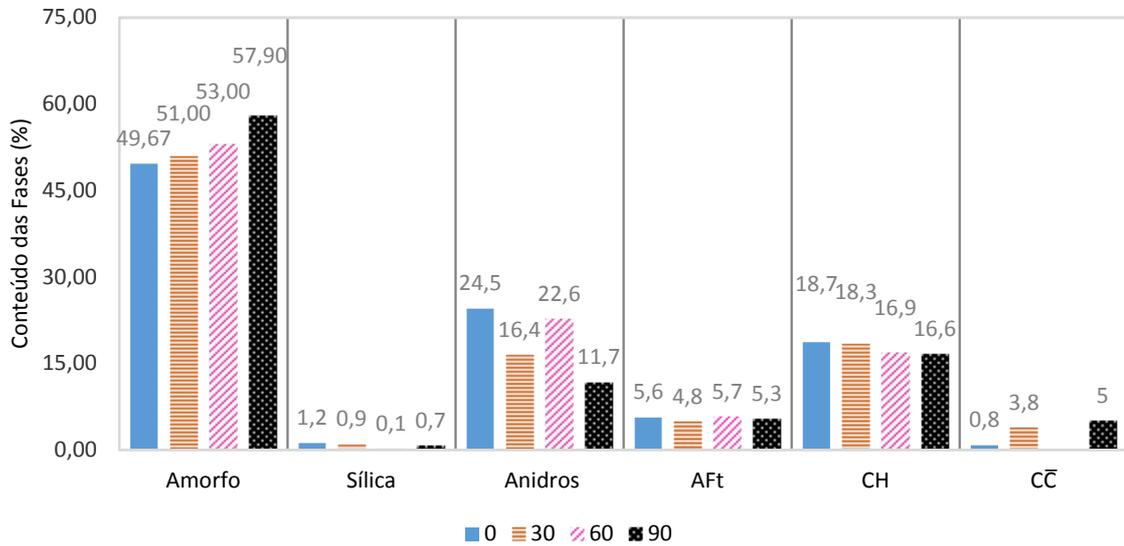


Figura 79: DRX da Pasta PR em função do tempo de exposição ao ataque ácido.

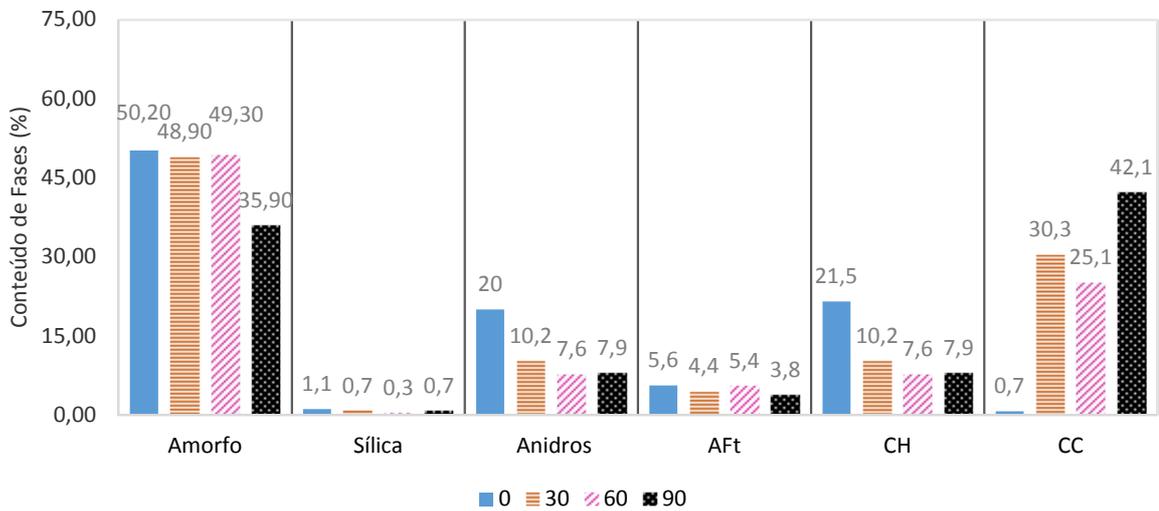


Figura 80: DRX da Pasta PR+L em função do tempo de exposição ao ataque ácido.

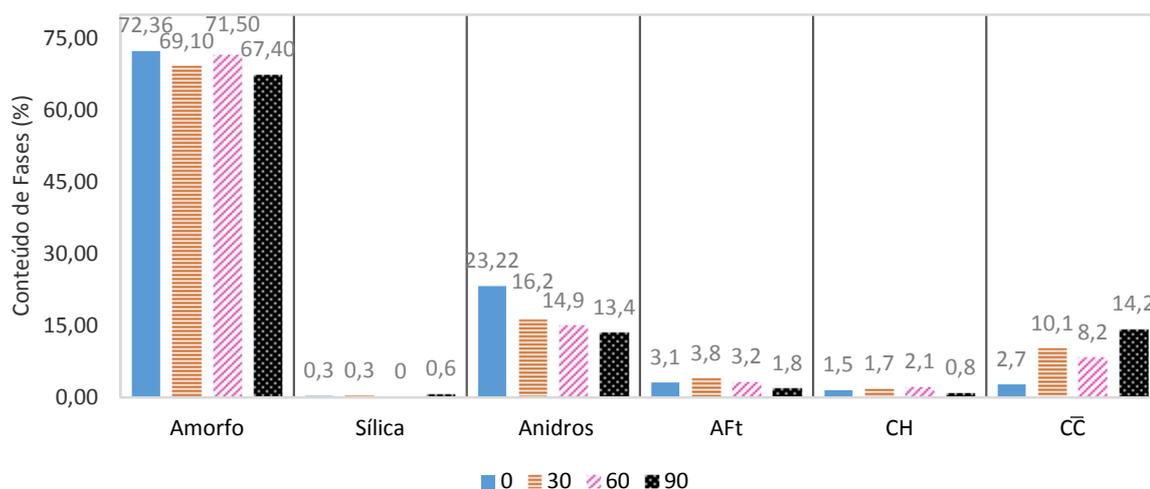


Figura 81: DRX da Pasta PR+SA em função do tempo de exposição ao ataque ácido.

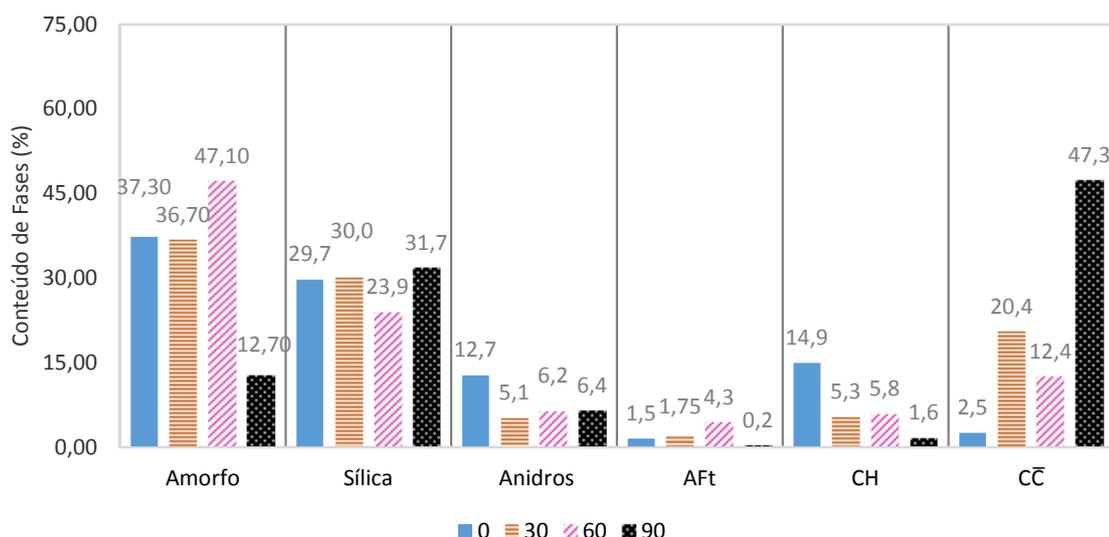


Figura 82: DRX da Pasta PR+S em função do tempo de exposição ao ataque ácido.

A Figura 83 apresenta os teores anidros de silicatos e aluminatos (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), gesso e etringita contidos nos cimentos anidros e nas pastas cimentícias hidratadas, em função do tempo de exposição ao CO_2 . Observa-se que durante a hidratação do cimento houve redução nos teores de gesso e de aluminatos e formação de Etringita (Aft) indicando a reação desses compostos durante a hidratação do cimento. Há consumo total do gesso em até 30 dias. Pode-se observar uma tendência na redução dos teores de etringita que pode ser a sua conversão em AFm ou à sua carbonatação.

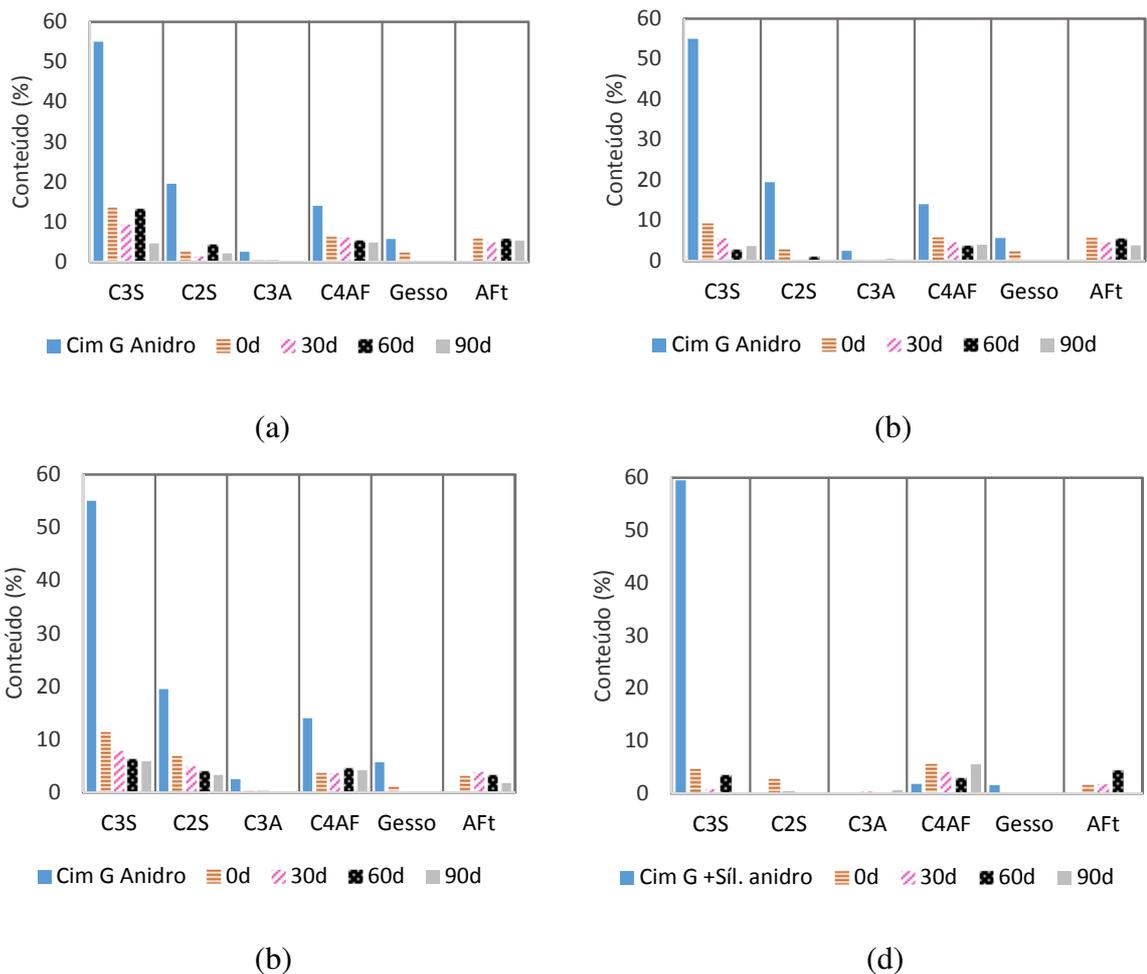


Figura 83: DRX dos cimentos e das pastas em função do tempo de ataque, apresentando os teores de anidros, gesso e etriginta (a) pasta PR, (b) pasta PR+L (c) pasta PR+SA e (d) pasta PR+S.

A Figura 84 apresenta os teores de aragonita, vaterita e calcita (polimorfos de carbonato de cálcio) obtidos nos ensaios de difratometria de raios-X das pastas cimentícias em função do tempo de ataque. Pode-se observar que os teores de calcita, em geral, são maiores que os demais polimorfos do carbonato de cálcio. Esses resultados estão de acordo com as curvas obtidas nos ensaios termogravimétricos que apresentou o primeiro pico referente à decomposição do carbonato de cálcio menos cristalino (tais como a vaterita ou aragonita) e o segundo pico mais bem definido e com maiores áreas referente ao carbonato mais cristalino (como a calcita).

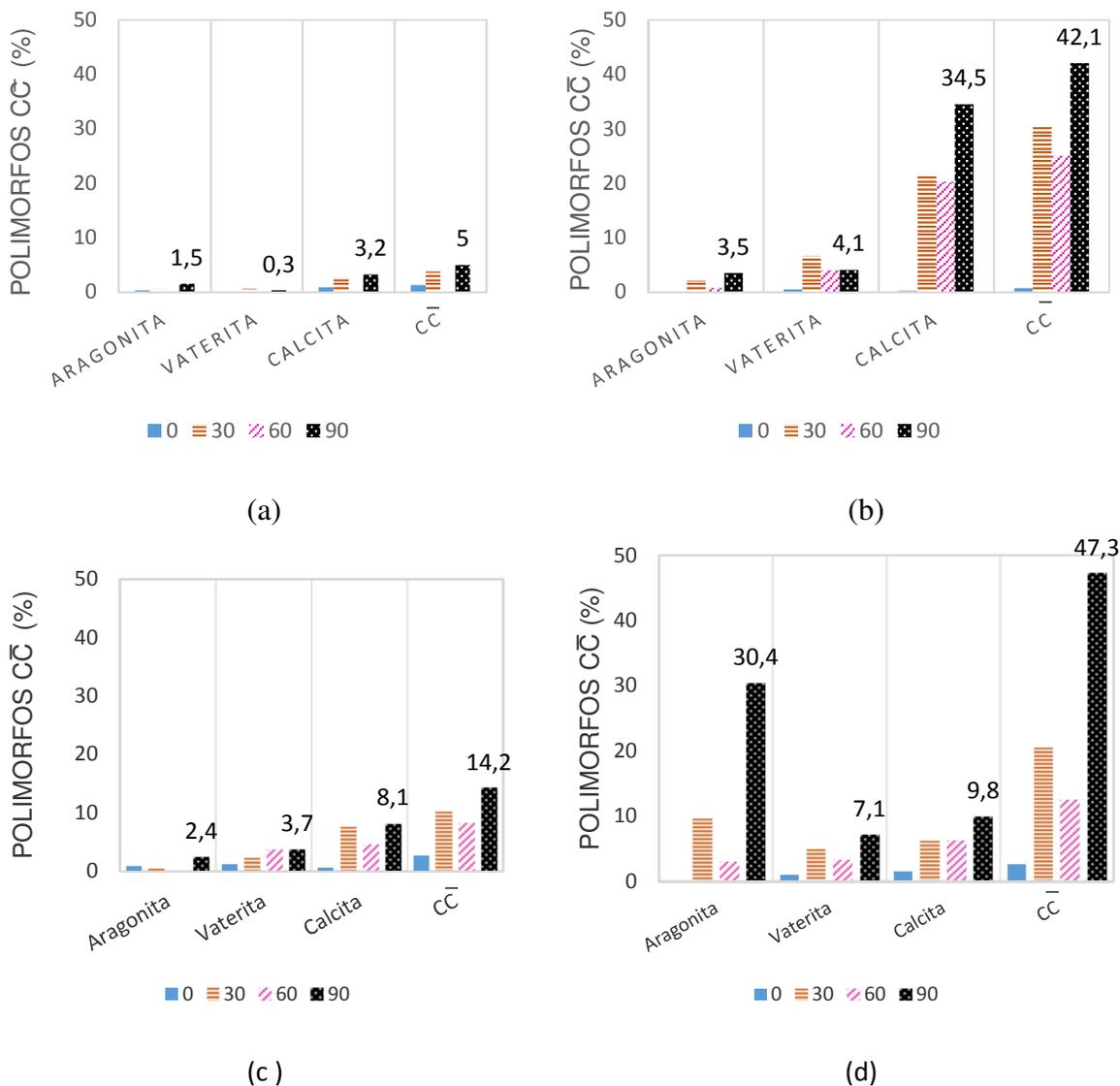


Figura 84: DRX das pastas cimentícias em função do tempo de exposição ao CO₂, apresentando os teores do carbonato de cálcio total (C \bar{C}) e seus polimorfos (a) PR, (b) PR+L (c) PR+SA e (d) PR+S.

Assim como foi feito com os resultados das análises termogravimétricas, realizou-se um comparativo da variação nos teores de CH e C \bar{C} após 90 dias de carbonatação obtidos pelo ensaio de DRX com o teor de C \bar{C} obtido por cálculos de estequiometria considerando carbonatação apenas do CH. Como pode ser visto na Tabela 20, os teores de carbonato de cálcio formados foram muito superiores ao teórico calculado. Essa tendência foi similar à obtida na análise dos ensaios termogravimétricos trazendo um indicativo de que carbonatação não ocorreu apenas com o consumo de CH. Conforme resultados obtidos no ensaio de DRX, além da redução do CH, houve redução também dos teores anidros e de etringita.

Tabela 20: Variação nos teores de CH e C \bar{C} após 90 dias de carbonatação, obtidos pelos ensaios TG e DRX e o comparativo com teor de C \bar{C} considerando o cálculo estequiométrico.

	Consumo CH (%)		Formação C \bar{C} (%)		C \bar{C} teórico (%)	
	TG	DRX	TG	DRX	TG	DRX
PR	3,2	2,1	6,9	4,2	4,4	2,8
PR+L	4,4	12,1	23,4	41,4	6,0	16,3
PR+SA	0,5	0,7	9,9	11,5	0,6	0,9
PR+S	4,9	13,3	35,3	44,8	6,6	18,0

5.4 Determinação de dióxido de carbono (CO $_2$) por gasometria

A determinação de anidrido carbônico (CO $_2$) por Gasometria ocorreu conforme diretrizes gerais da ABNT NBR NM 20 (2012). A partir dos teores de CO $_2$, foram calculados os teores de carbonato de cálcio considerando que todo o CO $_2$ liberado foi referente à carbonatação da pasta cimentícia. Os teores de carbonato de cálcio calculados podem ser vistos na Tabela 21.

Como pode ser observado, os resultados indicam o mesmo comportamento observado nos ensaios de análise termogravimétrica e difração de raios-X para todas as pastas. De maneira geral, o teor de carbonato de cálcio aumentou ao submeter as pastas cimentícias a maiores tempos de exposição ao gás carbônico.

Assim como no ensaio termogravimétrico, a pasta PR+L antes de ser submetida ao ataque ácido apresentou maior teor de carbonato de cálcio no ensaio de gasometria do que o obtido no ensaio de difratometria de raios-x (0,7% no DRX, 9,6% na TG e 15,75% na gasometria). Indicando que possivelmente durante o ensaio térmico houve degradação do polímero látex, formando carbonato de cálcio devido à liberação de cadeias de carbono que reagiram com o CH e também devido à carbonatação do íons de Ca $^{+2}$. Portanto, a melhor técnica para a quantificação do carbonato de cálcio da pasta com látex é o ensaio de difratograma de raios-x pois não tem influência da temperatura.

Tabela 21: Teor de CaCO $_3$ calculados a partir do ensaio de gasometria.

Teor de CaCO$_3$ (%): Gasometria				
	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
0d	7,76	15,75	10,69	8,13
30d	13,87	35,89	15,35	28,62
60d	12,92	33,75	14,69	20,45
90d	14,94	39,66	19,34	43,02

5.5 Comparação do teor de Carbonato de Cálcio nas diferentes análises

O cálculo do teor de carbonato de cálcio nesta dissertação foi feito por três metodologias diferentes: variação mássica através da análise termogravimétrica (TG/DTG), quantificação do teor de CO₂ pela gasometria e quantificação dos cristais dos polimorfos do carbonato de cálcio pela difratometria de raios-x. Além disso, a análise termogravimétrica foi realizada em duplicata em dois laboratórios diferentes: COPPE e IPT.

A Tabela 22 apresenta os teores de carbonato de cálcio das quatro formulações após 90 dias de exposição ao gás carbônico. Embora os métodos tenham metodologias diferentes, os resultados foram bastante convergentes corroborando a tendência de que as pastas PR e PR+SA apresentaram os menores teores de carbonato de cálcio e as pastas PR+L e PR+S, em contrapartida, apresentaram os maiores teores. A pasta PR apresentou variação de 5 a 14,94%, a pasta PR+SA apresentou variação de 3,72 a 19,34%, a pasta PR+L apresentou variação de 36,2 a 42,1% e a pasta PR+S apresentou variação de 22,2 e 47,3%.

Tabela 22: Comparação dos teores de carbonato de cálcio após 90 dias de carbonatação nos diferentes métodos de ensaios.

Teor de CaCO₃ (%) em 90 dias nas diferentes análises				
	TG / DTG IPT	TG / DTG COPPE	DRX	Gasometria
PR	12,5	7,9	5,00	14,94
PR+L	36,2	40,1	42,1	39,66
PR+SA	13,3	3,7	14,2	19,34
PR+S	41,3	22,2	47,3	43,02

A tabela 23 apresenta os teores de carbonato de cálcio das pastas cimentícias após 90 dias de ensaio, descontados do teor de carbonato de cálcio inicial presente nas amostras. Pode-se observar que o teor de carbonato de cálcio gerado pelo ensaio de carbonatação também foi menor nas pastas PR e PR+SA. Já as pastas PR+L e PR+S apresentaram teores de carbonato de cálcio muito superiores que as demais pastas.

Tabela 23: Comparação dos teores de carbonato de cálcio após 90 dias de carbonatação nos diferentes métodos de ensaios.

Teor de CaCO₃ (%) em 90 dias nas diferentes análises, descontado da carbonatação inicial				
	DTG			Gasometria
	DTG IPT	COPPE	DRX	
PR	6,92	6,27	4,20	7,17
PR+L	23,38	30,48	41,40	23,90
PR+SA	9,90	3,70	11,50	8,65
PR+S	35,28	19,77	44,80	34,89

A diferença obtida pelos ensaios pode ser explicada pelas peculiaridades e premissas adotadas em cada metodologia. Na gasometria foi assumido que todo o teor de CO₂ liberado pela amostra de pasta cimento na análise de gasometria foi referente à carbonatação da pasta cimentícia. Já a análise de DRX não quantifica compostos amorfos, portanto foram quantificados apenas as fases cristalinas dos polimorfos dos carbonatos de cálcios cristalinos. Já para a análise TG/DTG foram quantificados os teores de carbonato de cálcio apenas da faixa de temperatura entre 500°C e 800°C, devido às incertezas dos compostos na faixa de temperatura entre 800°C e 1.000°C. Além disso, a análise DTG pode apresentar sobreposição de picos, dificultando o cálculo dos teores.

Para a análise de gasometria foram utilizados cerca de 1g de amostra de cimento, enquanto que para as análises de TG/DTG foram utilizados cerca de apenas 10mg. Portanto, além das diferenças de metodologia e premissas adotadas para cada técnica há a questão da representatividade do ensaio. Dessa forma, foi importante realizar os diferentes tipos de ensaios para quantificação do teor de carbonato de cálcio de forma que as análises sejam complementadas e os resultados sejam mais confiáveis.

5.6 Análise por Microscopia óptica

Foi possível observar na análise microscópica das pastas cimentícias antes e após o ataque ácido, conforme mostra a Figura 85, a presença de núcleos anidros de clínquer (10 µm – 60 µm), compreendendo alita e belita por vezes associada a ferrita, e grãos de quartzo (20 µm – 40 µm).

Conforme foi visto nos ensaios térmicos, e difratometria de raios X desta dissertação, a presença de anidros indica que a pasta cimentícia não finalizou o seu processo de hidratação após 14 dias de cura sob temperatura e pressão.

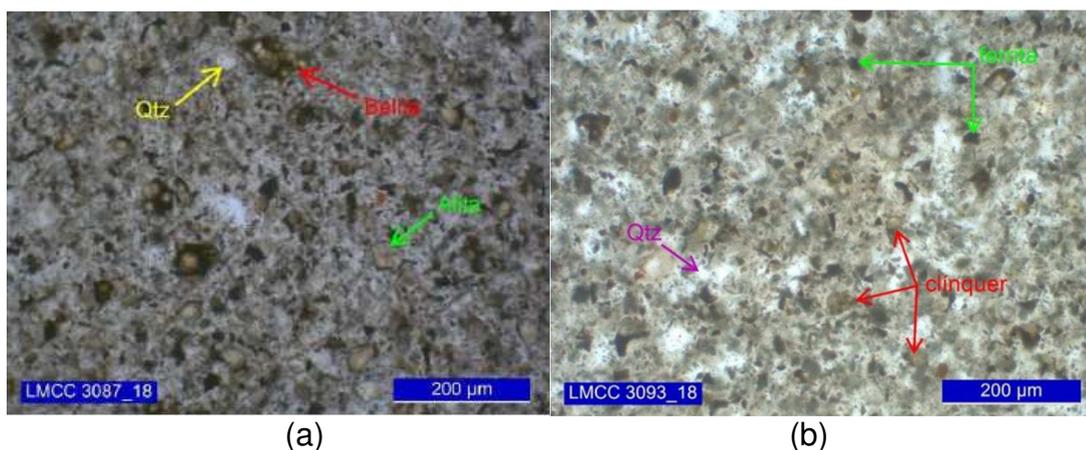


Figura 85: Fotomicrografia (a) pasta PR 0d. Presença de quartzo (seta amarela), belita (seta vermelha) e alita (seta verde) (b) pasta PR+S 0d. Presença de clínquer (setas vermelhas), grãos de quartzo (seta roxa) e ferrita (setas verde).

Foi identificado no ensaio de microscopia grande quantidade de bolhas de ar nas pastas PR+L e PR+SA, conforme mostra a Figura 86. O diâmetro das bolhas

apresentou variação de 30 a 650 μm .

Também foi possível observar na análise microscópica a presença da sílica ativa na pasta PR+SA com tamanho de partícula em torno entre 40 a 100 μm , conforme a mostra a Figura 86 (b). Esses valores estão condizentes com a distribuição granulométrica obtidas por difração a laser, com tamanhos de pequenas aglomerações de sílica ativa.

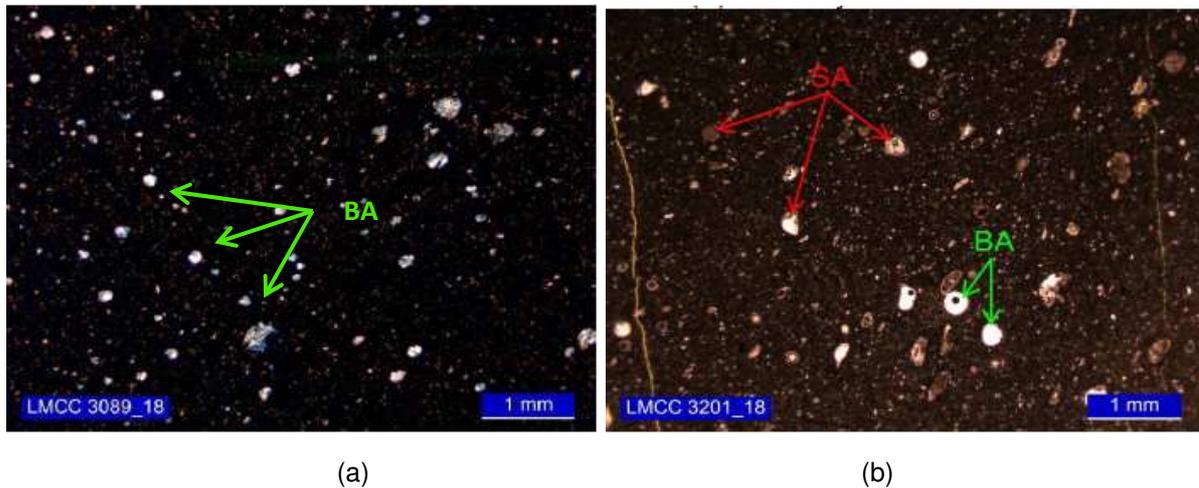


Figura 86: Fotomicrografia (a) pasta PR+L 0d. Abundância de bolhas de ar (setas verdes) (b) pasta PR+SA 60d. Presença abundante de sílica ativa SA (setas vermelhas) e bolhas de ar (setas verdes).

Assim como Costa *et al.* (2018) observaram, foi possível verificar a presença de microfissuras na região carbonatada. Conforme mostra a Figura 87, é provável que essas microfissuras preenchidas por carbonato de cálcio tenham sido geradas durante a depressurização da câmara de cura e propiciaram um caminho preferencial para a dissolução do gás carbônico e formação do carbonato de cálcio precipitando no interior da fissura.

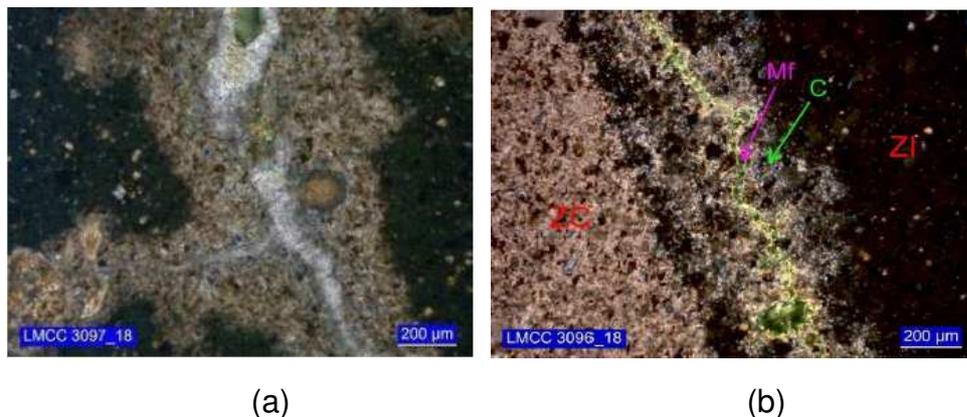


Figura 87: (a) Pasta PR+SA 90d. Presença de microfissura preenchida por carbonato (b) pasta PR+L 90d. Zonas Carbonatada (ZC) e isotrópica (ZI), com presença de microfissuras (Mf – seta roxa) associadas a carbonatação (C- seta verde).

A presença de microfissuras não preenchidas por carbonato de cálcio pode ser devido à depressurização do vaso de carbonatação ao final do ensaio ou devido à reação de carbonatação em que a formação de cristais de CaCO_3 que possuem estruturas e dimensões moleculares distintas (aragonita, calcita e varita) contribuem para o aumento de volume e conseqüentemente de fissuras, e aceleram a taxa de carbonatação (NEVES JUNIOR, 2014). Exemplos dessas fissuras podem ser vistas na Figura 88 e na Figura 89.

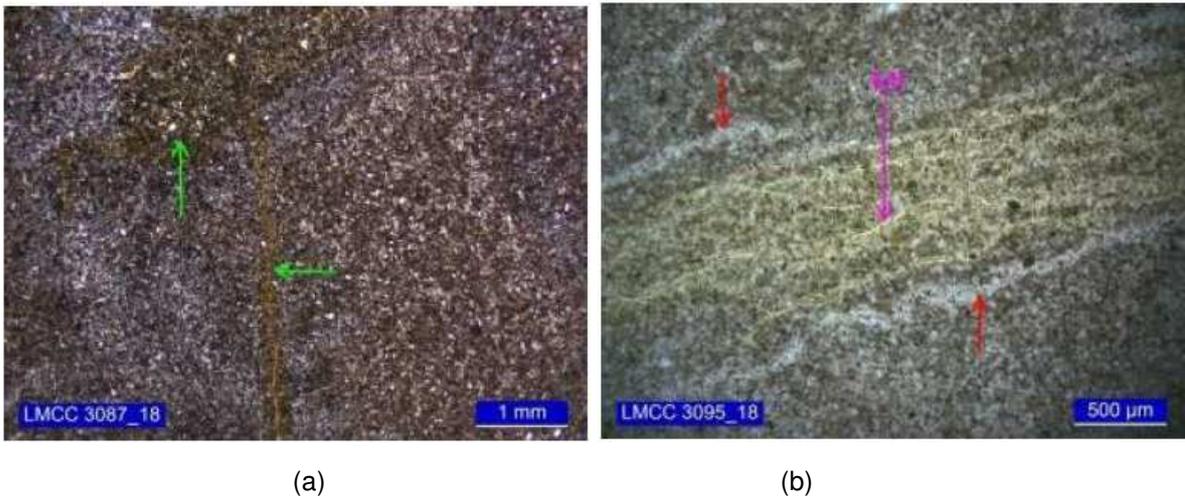


Figura 88: Fotomicrografia (a) Pasta PR 0d. Presença de microfissuras, indicadas por setas verdes (b) Pasta PR 90d. Concentração de microfissuras (Mf), indicadas por setas roxa e vermelhas.

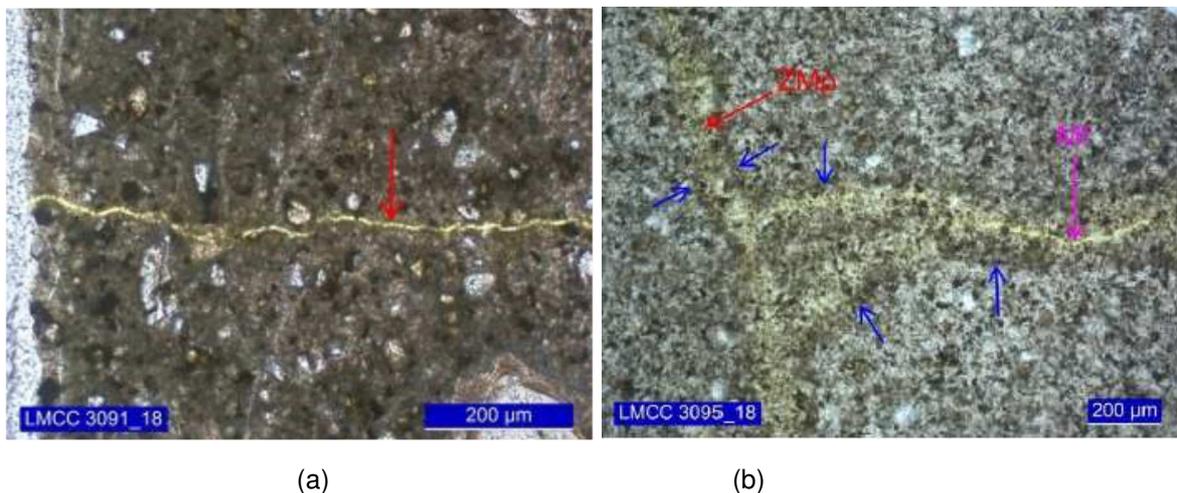


Figura 89: Fotomicrografia (a) Pasta PR+ SA 0d. Microfissura sem preenchimento indicada por seta vermelha. (b) Pasta PR 90d. Zona de microporosidade (ZMp – seta vermelha) com microfissura (Mf – seta roxa) associada. Setas azuis indicam concentração de C-S-H ao redor da ZMp.

5.6.1 Avanço da frente de Carbonatação

A Figura 90 apresenta corpos de prova faceados e cortados, após 60 dias de carbonatação e traz o indicativo de que a carbonatação ocorreu de forma radial iniciando pela borda em direção ao núcleo da amostra e indistintamente em todo o comprimento da amostra, desde a base até o topo.

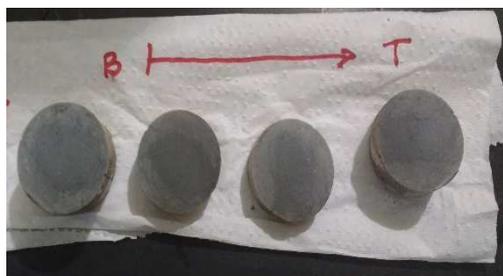


Figura 90: Amostra de pasta cimentícia PR faceada e cortada, após 60 dias de carbonatação. Base (B) e Topo (T).

Assim como observado por Barlet *et al.* (2007), Kutchko *et al.* (2006) e Vecchia (2012) foi possível distinguir diferentes zonas na pasta cimentícia Portland atacada, da borda em direção ao núcleo. Conforme mostra a Figura 91, a Figura 92, a Figura 93 e a Figura 94, as amostras apresentam uma zona carbonatada (ZC), uma frente de dissolução (ZMp) e uma zona não carbonatada (ZNC). A frente de dissolução é uma zona de alta porosidade onde as fases de C-S-H e Portlandita se dissolvem e reagem com o CO_2 para formar carbonatos de cálcio. Pode-se observar que a zona carbonatada (ZN) aumenta em função do tempo de ataque ao CO_2 .

As amostras apresentaram frente de carbonatação regular, quando a carbonatação estava desenvolvendo, e carbonatação irregular, quando esta se distribuiu de forma pontual, associada à alguma heterogeneidade da amostra, como fissura por exemplo.

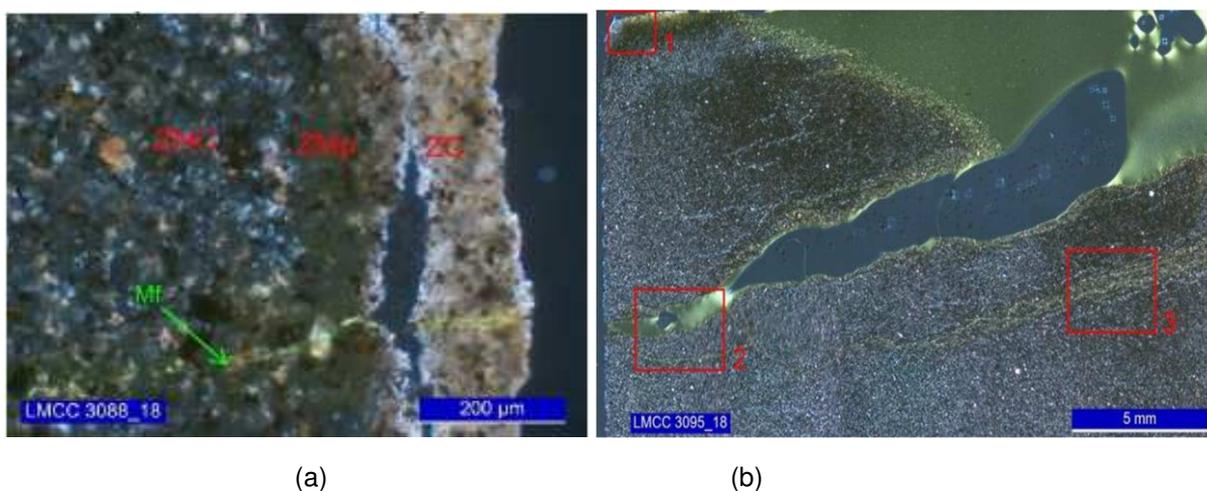


Figura 91: Fotomicrografia da pasta PR (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC), Zona de microporosidade (ZMp) e Zona não-carbonatada (ZNC). Presença de microfissura transversal (seta verde). (b) 90d. Polígono 1, vértice da lâmina apresentando carbonatação polígono 2, zonas de microporosidade acompanhando fratura e microfissuras. Polígono 3, concentração localizada de microfissuras.

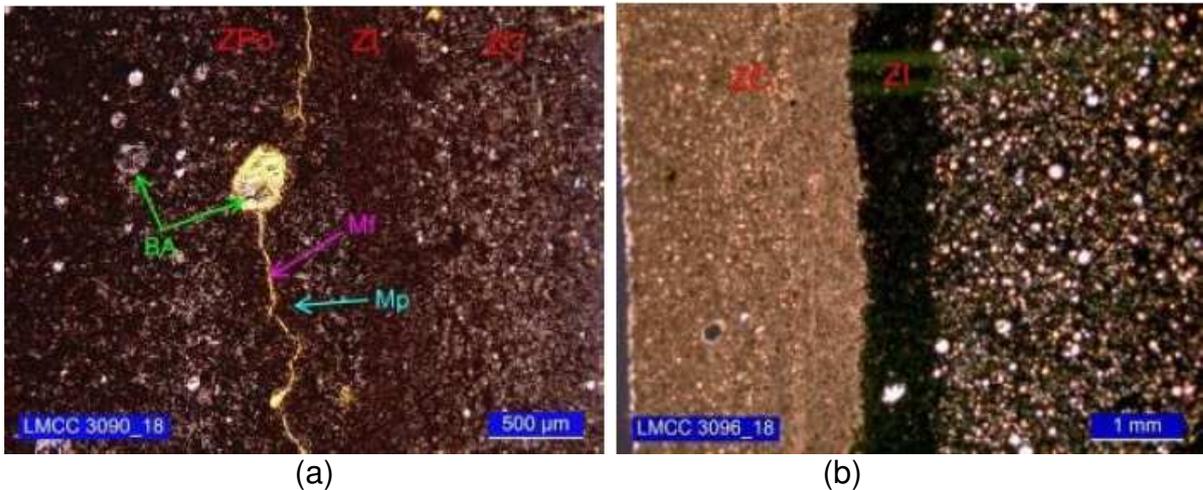


Figura 92: Fotomicrografia da pasta PR+L (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC), mais externa, e zonas isotrópica (ZI) e rica em portlandita (ZPo). Presença de bolhas de ar (BA, seta verde), além de microfissura (Mf, seta roxa) associada a microporosidade (Mp seta azul) (b) 90d. Presença de zonas de carbonatação (ZC) e isotrópica (ZI).

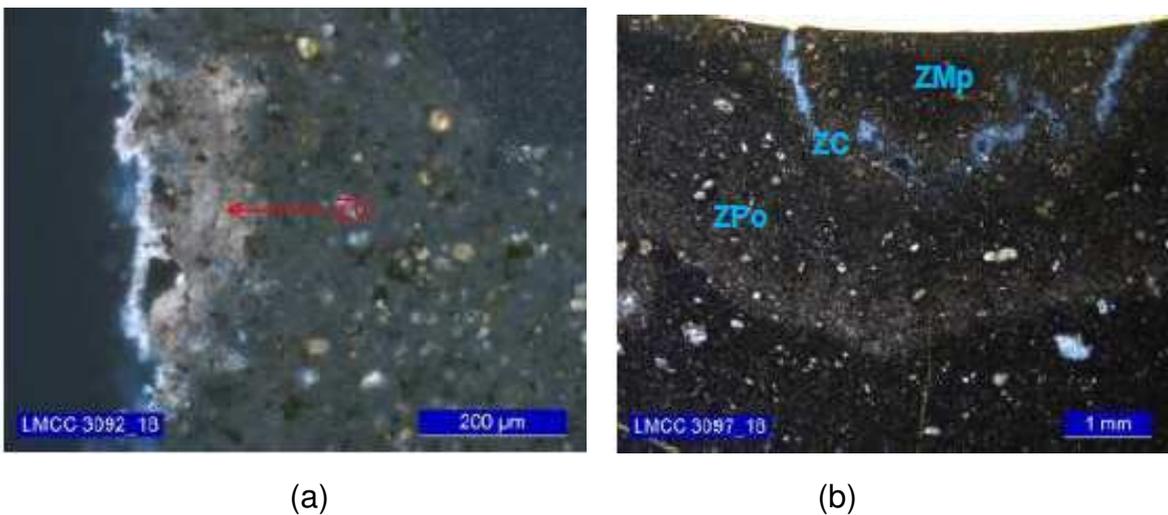


Figura 93: Fotomicrografia da pasta PR+SA (a) 30d. Zona carbonatada (ZC) situada na borda da lâmina. (b) 90 d. Zona de microporosidade (ZMp), zona carbonatada (ZC) e rica em portlandita (ZPo).

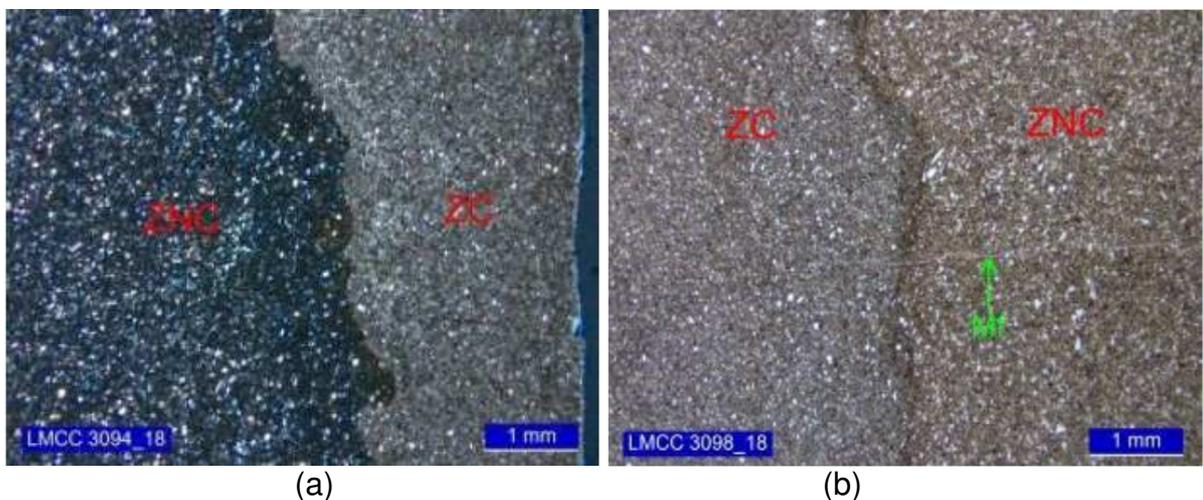


Figura 94: Fotomicrografia da pasta PR+S (a) 30d. Zonas carbonatada (ZC) e não-carbonatada (ZNC). (a) 90d. Microfissura (Mf seta verde) transversal às zonas carbonatada (ZC) e não-carbonatada (ZNC).

Através do teste de fenolftaleína foi obtida uma medida média da espessura da zona de carbonatação das pastas, resultante da média de 3 a 5 medidas sob microscópio ótico. As espessuras médias de carbonatação de cada pasta cimentícia e idade de ataque podem ser encontradas na Tabela 24.

Tabela 24: Espessura de carbonatação das quatro formulações em todas as idades de ensaio.

Espessura de Carbonatação (mm)				
t (dias)	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
0	0	0	0	0
30	0,15	2,5	0,25	3
60	0,21	3,75	0,71	4,7
90	0,35	4,5	1,0	9,0

A Tabela 25 apresenta as espessuras de frente de carbonatação e os teores de carbonato de cálcio das amostras totais e das camadas “CS”, “CI” e “CN” das pastas cimentícias após 90 dias de exposição ao CO₂. Sabe-se que “CS” é a camada mais externa com 4,5mm de borda, “CI” é a camada intermediária também com 4,5mm de espessura e “CN” é a camada do núcleo com 3,5mm de espessura.

Os resultados de frente de carbonatação estão condizentes com as análises termogravimétrica visto que as pastas PR e PR+SA apresentaram os menores teores de carbonato de cálcio da amostra total também apresentaram as menores espessuras de frente de avanço de carbonatação, ocorrendo o inverso para as pastas PR+L e PR+S.

Pode-se observar que as pastas PR e PR+SA apresentaram teores de carbonato de cálcio na camada “CS” muito superiores do que as camadas mais internas, indicando que a frente de carbonatação ainda não atingiu totalmente as camadas mais internas. Fato que é corroborado pelas profundidades da frente de carbonatação que estão localizadas na camada “CS”: 0,35mm para a pasta PR e 0,74mm para a pasta PR+SA.

Já as profundidades de frente de carbonatação de 4,5mm obtida pela pasta PR+L e 9 mm pela pasta PR+S corroboram com os elevados teores de carbonato de cálcio obtidos nas três camadas dessas pastas indicando que a frente de carbonatação atingiu de fato as camadas mais internas.

Tabela 25: Espessura de carbonatação, teor médio global de CaCO₃ e teor de CaCO₃ nas camadas CS das pastas cimentícias, ambos medidos por termogravimetria, após 90 dias de exposição ao CO₂.

90 dias exposição		PR	PR+L	PR+SA	PR+S
CaCO ₃ (%)	CS	12,90	48,30	13,10	30,80
	CI	6,10	31,50	2,60	24,90
	CN	7,19	20,60	0,70	21,00
	Média Global	7,9	40,1	3,7	22,2
Espessura de carbonatação(mm)		0,35	4,5	1,0	9,0

5.6.2 Extrapolação da espessura de carbonatação

Com as espessuras de carbonatação das pastas em cada idade de ataque, foi possível traçar as linhas de tendência do avanço da espessura de carbonatação com o tempo, conforme mostrado pela Figura 95. A tabela 26 apresenta as equações da reta e o R-quadrado obtidas por regressão linear para as quatro pastas.

Tabela 26: Equação da Reta da regressão linear da espessura de carbonatação em função do tempo de Exposição das pastas ao CO₂.

Pasta	Equação de reta	R ²
PR	$y = 0,034x - 0,0157$	0,9374
PR+L	$y = 0,4778x - 0,0252$	0,9987
PR+SA	$y = 0,1024x - 0,0913$	0,8829
PR+S	$y = 0,85x - 0,651$	0,8708

Todas as pastas apresentaram boa aproximação linear da espessura de carbonatação com o tempo, apresentando R-quadrado acima de 0,87. Dessa forma, pode-se dizer que a difusão do gás carbônico nas matrizes dessas pastas cimentícias pode ser estabelecida pela relação L vs $t^{1/2}$, em que L é a profundidade de carbonatação e t é o tempo de exposição ao CO₂. Essa linearidade também foi obtida por Kutchko *et al.* (2008).

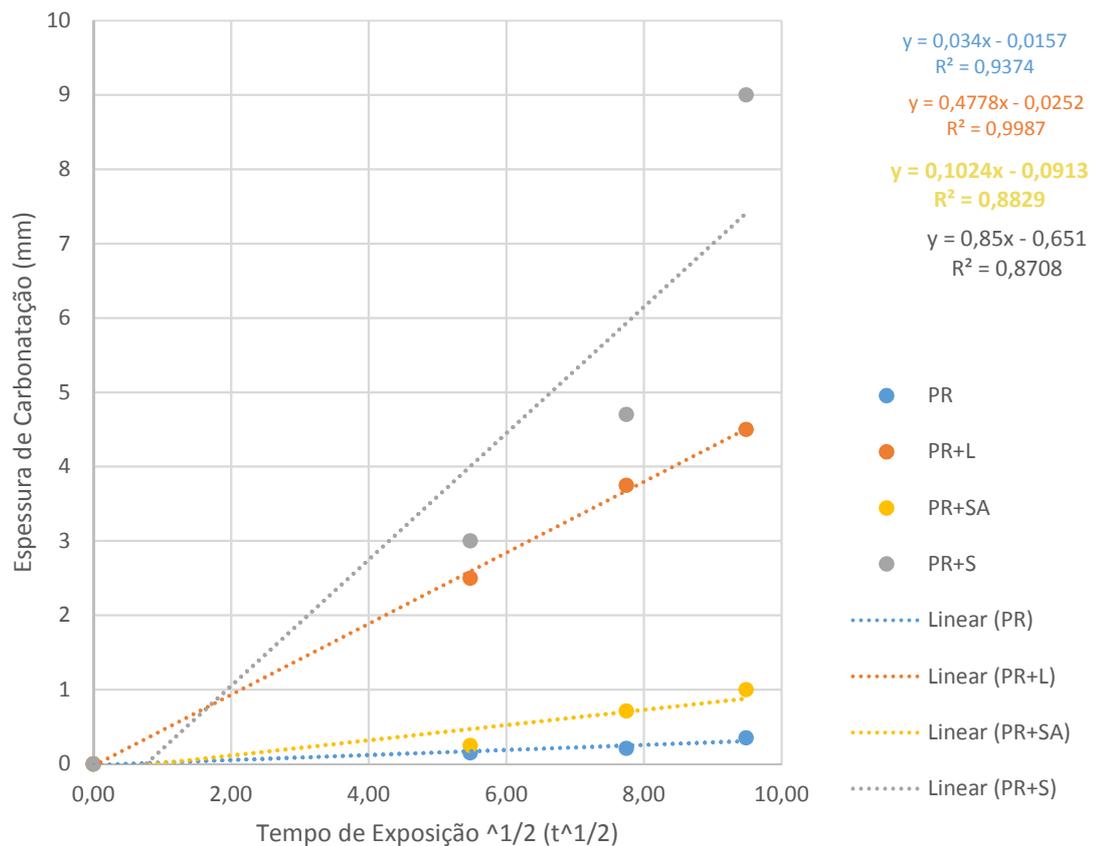


Figura 95: Espessura de Carbonatação em função do Tempo de Exposição ao CO₂.

Com a obtenção das curvas de tendência da frente de carbonatação de cada pasta, foi possível realizar extrapolação da carbonatação para 30 anos e realizar a comparação com uma amostra real de um poço de petróleo. O poço de *SACROC Unit, West Texas, USA* após 30 anos de exposição ao CO₂ na temperatura de 54°C (129°F) e 18 MPa (2611 psi) manteve a sua integridade estrutural, através da pasta cimentícia. A amostra de 100mm de comprimento e 50 mm de diâmetro foi coletada a 2000 m de profundidade e 6m acima do contato do reservatório apresentou profundidade de carbonatação de até 10mm (CAREY *et al.*, 2007). Os resultados obtidos nesse poço sugerem que a degradação devido à difusão matricial de CO₂ em cimento hidratado pode ser improvável em décadas, a depender da qualidade do cimento.

A Tabela 27 apresenta a profundidade carbonatação a 90 dias e as extrapolações das profundidades de carbonatação para 90 dias e para 30 anos. A extrapolação das profundidades para 90 dias está bem próxima das profundidades medidas nos ensaios, o que indica que as equações lineares são bons ajustes. Já a extrapolação das profundidades de carbonatação para 30 anos indicam que as amostras das pastas PR+L e PR+S teriam todo o seu diâmetro (25mm) carbonatado pelo gás carbônico. Já as amostras das pastas PR e PR+SA teriam valores de carbonatação próximos aos 10 mm apresentados pelo poço de *SACROC Unit*.

Tomando como exemplo as configurações de um poço de 8,5pol (215,9mm) de diâmetro e revestimento de 7pol (177,8mm) de diâmetro externo ou um poço de 12 ¼pol (311,15mm) de diâmetro e revestimento de 10 ¾pol (273,05mm), comumente utilizadas na indústria nacional, obtém-se o anular de 1,5pol (38,1mm). Dessa forma, as pastas PR e PR+SA não apresentariam carbonatação em toda espessura de anular cimentado.

Tabela 27: Extrapolação da espessura de carbonatação nas pastas cimentícias após 30 anos.

Pasta	L 90 dias (mm)	L extrapolado 90 dias (mm)	L extrapolado 30anos (mm)
PR	0,35	0,3	3,5
PR+L	4,5	4,5	50,0
PR+SA	1	0,88	10,6
PR+S	9	7,4	88,3

5.7 Ensaios PetroFísicos

Os resultados de permeabilidade a gás e porosidade das quatro formulações antes da exposição ao ataque ácido estão apresentados na Tabela 28.

A baixa relação a_t / m_c da pasta PR pode ter contribuído para baixos valores de porosidade e permeabilidade absoluta.

A adição da sílica ativa na pasta PR+SA pode ter contribuído para os menores valores obtidos para permeabilidade e porosidade visto a pozolana em presença de água é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio formar compostos com propriedades cimentantes. Além disso, a pozolana atua de forma física depositando-se nos interstícios da pasta, proporcionando o refinamento dos poros.

Os maiores valores de permeabilidade e porosidade apresentados pelas pastas PR+L e PR+S pode atribuído à maior relação de a_t/m_c em relação às demais pastas. A pasta PR+L apresentou relação a_t/m_c de 0,35 e somado a isso foram observadas presença de bolhas nos ensaios de microscopia. Já a substituição do cimento pela sílica cristalina em torno de 39% na pasta PR+S ocasionou relação a_t/m_c de 0,47. A sílica 325# apresentou granulometria similar ao do cimento, o que indica que essa substituição não proporcionou os mesmos benefícios da adição pozolânica.

A difusão do gás carbônico para o interior da matriz cimentícia pode ter sido facilitada pelas maiores porosidade e permeabilidade apresentadas pelas pastas PR+L e PR+S e ajudam a explicar o maior teor de carbonato de cálcio encontrado nestas pastas nos ensaios termogravimétricos e difratometria de raios-X.

Tabela 28: Comparativo dos resultados dos ensaios de porosidade e permeabilidade a gás das 4 formulações de pasta cimentícia aos 14 dias de cura a 65°C (149°F) e 55 MPa (8.000 psi).

Pasta	Porosidade Φ (%)	Permeabilidade a gás K_{abs} (mD)	Permeabilidade a gás K_{abs} (m ²)
PR	20,2	0,002	$2,327 \times 10^{-18}$
PR+L	25,3	0,007	$7,011 \times 10^{-18}$
PR+SA	13,5	<0,001 ¹	$<1,27 \times 10^{-18}$
PR+S	23,3	0,008	$7,924 \times 10^{-18}$

¹A permeabilidade da Formulação PR+SA apresentou valor abaixo da capacidade de medição de leitura do equipamento.

Os resultados de permeabilidade absoluta e porosidade efetiva das quatro formulações antes e após exposição ao ataque ácido estão apresentados na Tabela 29. De forma geral, as amostras de pasta cimentícia apresentaram redução da porosidade e permeabilidade após o ataque ácido. Essa tendência está condizente com os resultados apresentados por Brandl *et al.* (2011) após 6 meses de carbonatação que observaram aumento de permeabilidade de 0,00021 mD para 0,00442 mD, para pasta com pozolana e de 0,00032mD para 0,00375mD para pasta convencional. A redução da permeabilidade e porosidade após a carbonatação pode indicar que houve preenchimento de carbonato de cálcio nos poros da matriz cimentícia.

As variações dos valores de permeabilidade também podem ser explicadas por fatores externos tais como imperfeições das amostras, ocorrências de fissuras durante a despressurização do vaso de pressão ou durante o deslocamento e armazenamento das amostras, ou imprecisão dos equipamentos.

Tabela 29: Comparativo dos resultados dos ensaios de permeabilidade e porosidade das 4 formulações de pasta cimentícia antes e após exposição ao CO₂.

Pasta	Tempo de Exposição							
	0d	30d	60d	90d	0d	30d	60d	90d
	Permeabilidade Absoluta (mD)				Porosidade Efetiva (%)			
PR	0,002	0,001	0,001	0,001	20,2	8,6	7,7	9,8
PR+L	0,007	0,005	0,006	0,003	25,3	11,7	13,1	13,4
PR+SA	<0,001				13,5	nv	11,3	13,9
PR+S	0,008	0,007	0,009	0,006	23,3	5,9	11,1	7,4

nv- não medido

5.8 Ensaios Mecânicos

5.8.1 Ensaios Mecânicos das amostras sem exposição ao CO₂

A Tabela 30 apresenta os valores médios da resistência à tração por compressão diametral (f_t) e resistência à compressão axial (f_c) das pastas cimentícias e seus respectivos coeficientes de variação (CV) sem exposição ao CO₂. Os ensaios foram realizados com repetição em quatro amostras para cada formulação após 14 dias de cura a 65°C (149°F) e 55 MPa (8.000 psi). Para fins comparativos e melhor entendimento, a tabela também apresenta para cada formulação o consumo de cimento, a relação a_t/m_c , o percentual de substituição de cimento, a porosidade e o teor de água combinada obtido no ensaio de análise termogravimétrica.

Tabela 30: Resultados dos ensaios mecânicos após 14 dias de cura, quantidade de cimento utilizado, relação a_t/m_c , percentual de substituição do cimento, porosidade e teor de água combinada obtidos para as 4 pastas cimentícias.

	PR	PR+L	PR+SA	PR+S
f_c (MPa / psi)	85/ 12.325	33 / 4.785	93 / 13.485	66 / 9.570
CV (%)	8,7	1,27	3,42	6,55
f_t (MPa / psi)	7,9 / 1.150	3,8/ 552	3,5/510	7,1/1.034
CV (%)	7,5	3,9	6,6	8,3
f_t/f_c	0,093	0,116	0,038	0,108
Cimento (kg/m³)	1.514	1.334	1.270	1.056
a_t/m_c	0,33	0,35	0,34	0,47
Adição %	-	8	15	39
Porosidade (%)	20,2	25,3	13,5	23,3
Água Combinada (%)	10,1	10,5	11,3	8,2

A elevada resistência à compressão axial da pasta PR pode estar associada ao alto teor de cimento utilizado na composição da pasta (1514kg/m³), à menor relação a_t/m_c (0,33), à baixa porosidade (20,2%) e alto teor de água combinada (10,1%).

Na pasta PR+ SA, a presença da sílica ativa que atua fisicamente com o refinamento dos poros e quimicamente através da reação pozolânica propiciaram o menor valor de porosidade (13,5%) e o maior valor de água combinada (11,3%) que podem ter contribuído para a maior resistência à compressão axial da pasta. Pode-se observar um aumento de cerca de 9% da resistência à compressão com o uso da sílica ativa em relação à pasta PR.

O incremento de resistência à compressão com o uso de sílica ativa é convergente com os resultados encontrados na literatura. Vieira (2003) obteve incremento médio de 12% e 25% na resistência à compressão do concreto com adição de 10% e 20% de sílica ativa, respectivamente. Kulakowski (2002) verificou aumento médio de 10% e 21% na resistência à compressão de concretos com 10% e 20% de adição de sílica

ativa, respectivamente. Dal Molin (1995) também obteve aumentos de até 16 % na resistência à compressão de concretos com adição de 10 % de sílica ativa.

A menor resistência à compressão axial foi obtida pela pasta da pasta PR+L, redução significativa de cerca de 61% em relação à pasta PR. Esse fato pode ser explicado pela adição de 8% de polímeros à pasta, pertencentes à família das borrachas e apresentam baixa resistência à compressão em relação ao cimento. Os resultados petrofísicos, assim como as micrografias, mostraram que a pasta PR+L apresentou o maior valor de porosidade (25,3%), o que também pode ter contribuído também para a redução da resistência dessa pasta. Por outro lado, a relação f_t/f_c foi a maior obtida. O uso de polímeros também pode ter causado aumento na porosidade da pasta e à redução da tensão de pico da tração por compressão diametral, conforme observado também por Vitorino (2017).

A pasta PR+S apresentou redução da resistência à compressão axial em comparação à pasta de referência, cerca de 22,4 %. Com a substituição de 39% de cimento pela sílica cristalina essa pasta apresentou menor quantidade de cimento utilizado (1056 kg/m³), maior relação a_v/m_c (0,47) e menor teor de água combinada (8,2%). Conseqüentemente, sua resistência à compressão foi reduzida em relação à PR.

A relação entre a resistência à compressão axial e a resistência à tração por compressão diametral das pastas ficou entre 9,3% e 11,6%, exceto para a pasta PR+SA que relação em torno de 3,8%.

Para tentar entender o porquê das pastas PR+SA e PR+L terem apresentado baixos valores de tração por compressão diametral (3,5MPa e 3,8MPa, respectivamente), buscou-se na literatura por esses ensaios mecânicos. Foi encontrado um estudo de Paiva (2016) que atribuiu reduções nos valores de resistência à tração por compressão diametral devido ao aumento do índice de vazios. Dessa forma, pode-se supor que a baixa resistência à tração por compressão diametral das pastas PR+L e PR+SA tenha sido causado pelo elevado teor de bolhas na mistura.

5.8.2 Ensaio Mecânicos das amostras após exposição ao CO₂

A Figura 96 apresenta a evolução dos resultados de resistência à compressão uniaxial (f_c) das pastas cimentícias antes e após o ataque ácido. As amostras nomeadas de “branco” foram submetidas aos ensaios mecânicos logo após a cura. As demais amostras foram submetidas aos ensaios mecânicos após a cura e os ensaios de carbonatação que duraram 30, 60 e 90 dias.

Pode-se observar que todas as pastas apresentaram tendência de aumento de resistência à compressão uniaxial em função do tempo de exposição. A pasta PR apresentou a maior variação percentual (+33%) tendo sua resistência aumentada de 85 para 113MPa. A pasta PR+L apresentou variação percentual de 19% aumentando sua resistência de 33 para 39MPa e a pasta PR+S apresentou variação percentual de 24% de 66 para 87 MPa. A pasta PR+SA apresentou a menor variação percentual (+4%) tendo sua resistência aumentada de 93 para 97 MPa.

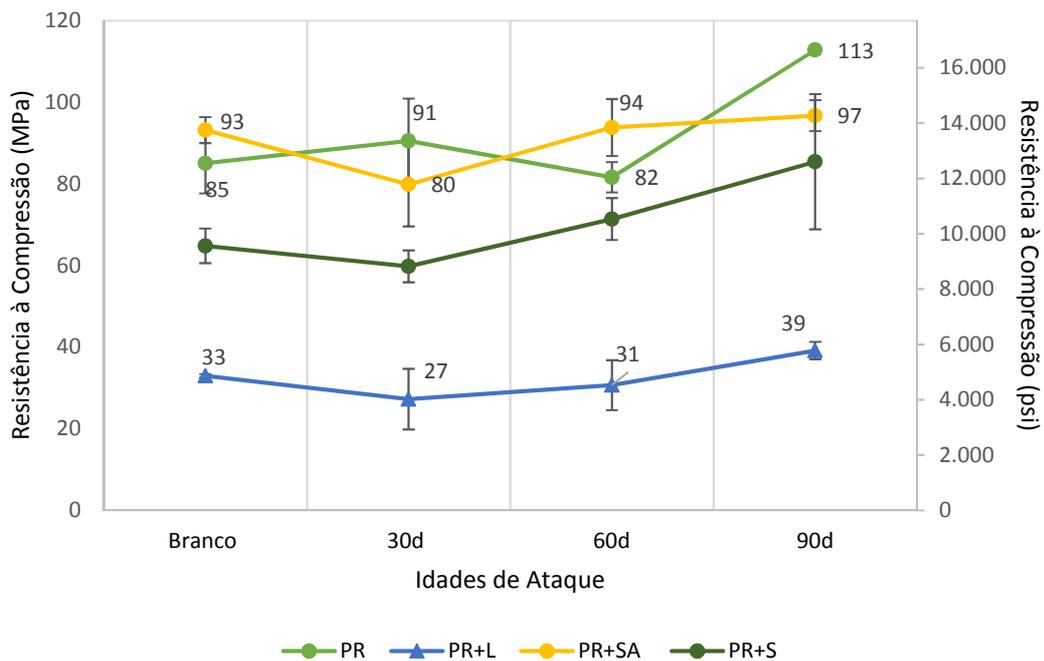


Figura 96: Resultados da resistência à compressão axial das 4 formulações de pasta cimentícia antes e após o ensaio de carbonatação.

Os ensaios resistência à tração por compressão diametral (f_t) das amostras atacadas apresentaram maior dispersão e não apresentaram uma tendência em função do tempo de ataque, conforme pode ser visto na Figura 97. Barlet *et al.* (2007) verificaram que os ensaios mecânicos das amostras atacadas foram muito dispersos, o que pode ser atribuído à heterogeneidade das amostras devido ao processo de carbonatação, presença de bolhas e deslocamento das camadas da pasta cimentícia. Portanto os resultados de f_t não podem ser usados como valores absolutos.

A Figura 98 mostra que os corpos de prova que foram expostos à carbonatação após o ensaio de compressão axial soltaram lascas das bordas, indicando que a borda foi fragilizada devido ao ataque ácido.

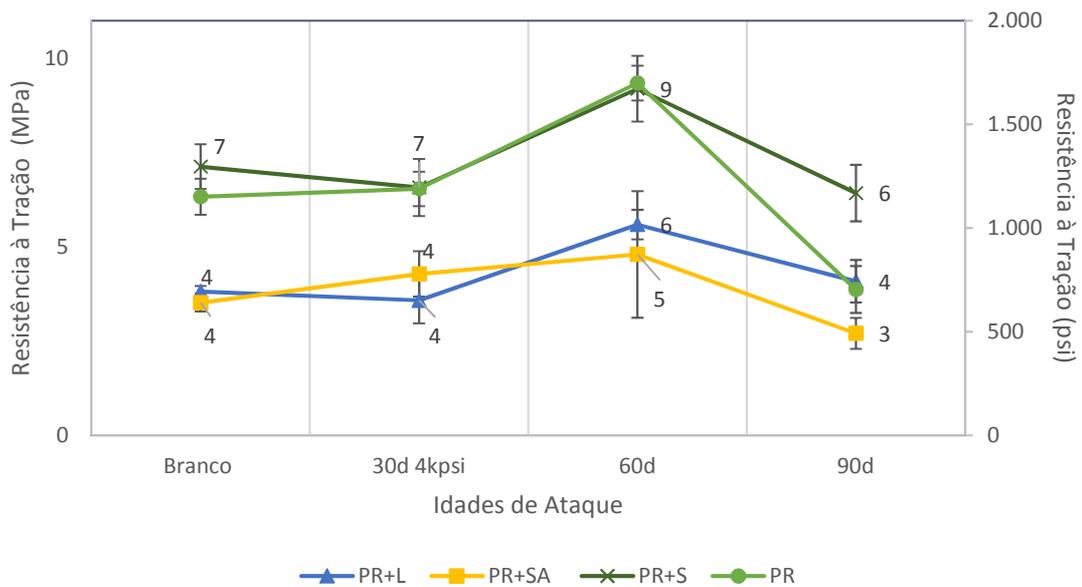


Figura 97: Resultados da resistência à tração por compressão diametral das 4 formulações de pasta cimentícia em função do tempo de carbonatação.



Figura 98: Amostras carbonatadas por 60 dias após o ensaio de compressão axial.

A Tabela 31 apresenta a evolução da resistência à compressão uniaxial (obtida pela média de 4 corpos de prova), da resistência à tração por compressão diametral (obtida pela média de 4 corpos de prova), dos teores de carbonato de cálcio (obtidos pela análise termogravimétrica de 1 corpo de prova) e dos teores de cimento anidro (obtidos pelo ensaio de difratometria de raios-x de 1 corpo de prova) das amostras antes e após a carbonatação.

Pela análise dos resultados pode-se inferir que a carbonatação pode ter contribuído positivamente para a resistência à compressão uniaxial da pasta devido ao preenchimento de poros pelos cristais de carbonato de cálcio que são menos solúveis

e mais densos que a portlandita, principal produto hidratado atacado pelo ácido. Dessa forma, ocorre a densificação da microestrutura e redução da porosidade. Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Paiva (2016). Além disso, a hidratação tardia do cimento, evidenciada pela redução de anidros, também contribuiu para a resistência das pastas cimentícias.

Tabela 31: Evolução da resistência à compressão uniaxial (f_c), resistência à tração por compressão diametral (f_t), da porosidade, dos teores de carbonato de cálcio (CaCO_3) e dos teores de anidros.

Pasta	Propriedades	Tempo de Exposição			
		0d	30d	60d	90d
PR	f_c (MPa)	85	91	82	113
	f_t (MPa)	8	8	12	5
	CaCO_3 (%)	1,6	5,2	7,8	7,9
	Anidro(%)	24,5	16,4	22,6	11,7
	Porosidade(%)	20,2	8,6	7,7	9,8
PR+L	f_c (MPa)	33	23	31	39
	f_t (MPa)	4	4	6	4
	CaCO_3 (%)	9,6	13,3	21,5	40,1
	Anidro(%)	20	10,2	7,6	7,9
	Porosidade(%)	25,3	11,7	13,1	13,4
PR+SA	f_c (MPa)	93	80	87	97
	f_t (MPa)	4	4	5	3
	CaCO_3 (%)	0,02	1,9	2,7	3,7
	Anidro(%)	23,2	16,2	14,9	13,4
	Porosidade(%)	13,5	nv	11,3	13,9
PR+S	f_c (MPa)	66	61	73	78
	f_t (MPa)	7	7	9	6
	CaCO_3 (%)	2,4	13,5	15,7	22,2
	Anidro(%)	12,7	5,1	6,2	6,4
	Porosidade(%)	23,3	5,9	11,1	7,4

6 CONCLUSÕES

A premissa de utilizar a relação a_t/m_s similar para os quatro sistemas de pastas foi acertada. Entretanto, devido ao alto teor de sílica cristalina utilizado na pasta PR+S, essa pasta apresentou relação a_t/m_c superior às demais formulações.

A análise termogravimétrica, a Difração de Raios-X e a Gasometria foram ensaios apropriados para a caracterização do teor de carbonatação, apresentando grande convergência nos resultados.

Os ensaios mecânicos, petrofísicos e de microscopia ótica trouxeram informações que se complementaram e ajudaram a analisar o efeito da carbonatação na microestrutura das pastas cimentícias.

Os resultados mostram que as pastas PR e PR+SA foram as mais resistentes à carbonatação.

A maior quantidade de cimento e menor relação a_t/m_c da pasta PR proporcionaram um dos menores valores de porosidade e permeabilidade, maior resistência mecânica e uma das maiores resistências à carbonatação por CO_2 .

A utilização da sílica ativa na pasta PR+SA resultou em menor teor de Portlandita e maior teor de produtos hidratados devido à atividade pozolânica. Somados à baixa relação a_t/m_c , esses fatores concederam as menores permeabilidade e porosidade, grande resistência mecânica e grande resistência à carbonatação.

A utilização de grande quantidade de sílica cristalina e menor quantidade de cimento na pasta PR+S, que propiciaram a maior relação a_t/m_c , resultaram em baixo teor de Portlandita e produtos hidratados. Apesar da redução de material carbonatável, essa pasta apresentou a maior carbonatação devido à elevada relação a_t/m_c , que concedeu uma das maiores permeabilidade e porosidade facilitando a difusão do CO_2 .

A utilização do polímero na pasta PR+L resultou na pasta com menor resistência mecânica. A grande presença de bolhas nesta pasta e os maiores valores de porosidade e permeabilidade concederam baixa resistência à carbonatação.

Apenas a redução de material carbonatável não é suficiente para evitar a carbonatação. A porosidade, permeabilidade ao CO_2 e o arranjo microestrutural são fatores determinantes para o avanço da carbonatação.

7 SUGESTÕES DE MELHORIAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar a despressurização das câmeras de cura e de carbonatação com velocidades menores para que não induza fissuras nas amostras de pasta cimentícia.

Realizar o ataque ácido por períodos de tempo maiores (6 meses ou 1 ano) para tentar identificar o efeito da bicarbonatação nas pastas cimentícias. O maior tempo de análise também permitirá verificar se o maior consumo da portlandita pela ação pozolânica da pasta PR+SA levará, no longo prazo, ao maior consumo do C-S-H e à perda da integridade da pasta de cimento

Estimar o teor de carbonatação através da área ao invés da espessura de forma a ser obter maior precisão na estimativa da frente de carbonatação.

Reproduzir as amostras de referência sem ataque ácido com a mesma idade das amostras atacadas, mantendo as amostras não atacadas em uma célula com nitrogênio nas condições ambientes de temperatura e pressão, e em seguida realizar os ensaios térmicos, petrofísicos, mecânicos e de difratometria. Dessa forma, cada formulação teria amostra de referência para cada idade de ataque e a comparação seria mais representativa eliminando a influência da hidratação tardia.

Maior número de repetições dos ensaios de permeabilidade e porosidade, devido à grande sensibilidade dos ensaios, e dos ensaios de termogravimetria e difração de raios X para que seja possível realizar análise de variância (ANOVA) com os ensaios mecânicos e petrofísicos e obter conclusões estatísticas sobre a influência do tempo de carbonatação nas propriedades da pasta cimentícia.

Garantir que a granulometria de todas as amostras seja constante para realização dos ensaios térmicos para que não haja influência dos tamanhos de partículas na análise térmica.

Realizar o ensaio de termogravimetria com o equipamento espectômetro de massa acoplado que irá identificar o componente liberado durante a degradação térmica e facilitar a identificação das fases.

Realizar ensaio de microdureza pastas cimentícias e correlacionar com a profundidade de carbonatação para avaliar o efeito da carbonatação na dureza da pasta cimentícia e verificar se houve bicarbonatação.

Realizar ensaio de microtomografia para que seja possível uma visualização 3D da amostra e melhor analisar a microestrutura da pasta cimentícia e analisar o efeito da carbonatação.

Avaliar como alternativa a adição de microcimento, fíler calcáreo ultrafino ou nanométrico e seeds de C-S-H nas pastas cimentícias carbonatadas.

Avaliar os sistemas de pastas cimentíceos PR+S e PR+SA sob temperaturas maiores que 110°C (230°F) para verificação se ocorre reação pozolânica entre a sílica cristalina e a sílica ativa com o hidróxido de cálcio.

8 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 12653 (2014) - **Materiais Pozolânicos - Requisitos.**

ABNT NBR 9831(2006) **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio.** 2ª edição, Novembro/2006.

ABNT NBR NM 20 (2012) **Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria.** Junho/2012.

Almeida, K. S *et al.* **Ocorrência de CO₂ em Campos Petrolíferos na Margem Leste Brasileira,** Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2018.

API RP 10B-2 **Recommended Practice for Testing Well Cements,** 2ª edição, American Petroleum Institute, Abril de 2013.

API Specification 10A, **Specification for Cements and Materials for Well Cementing** 24ª edição, American Petroleum Institute, Dezembro de 2010.

API STANDARD 65—PART 2 **Isolating Potential Flow Zones During Well Construction,** Second Edition, December 2010.

Bagheri, M., Hariatipour, S.M., Ganjian, E. **A review of oil well cement alteration in CO₂-rich environments** *Construction and Building Materials* 186, 2018, 946–968

BARDELLA,P.S., BARBOSA,D.C.,CAMARINI,G. **Sistemas de Cura em Concretos Produzidos com Cimento Portland de Alto-Forno com Utilização de Sílica Ativa.** 1o. Encontro Nacional de Pesquisa-Projeto-Produção em Concreto pré-moldado, 2005.

BARLET-GOUÉDARD, V. *et al.* **Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores.** IADC/SPE 98924, 2006.

BARLET-GOUÉDARD, V. *et al.* **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,** Vol. 62, 2007, Nº. 3 Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement.

BRANDL, A. *et al.* **Cementing solutions for corrosive well environments.** Junho 2011 SPE Drilling & Completion.

CAREY, J. W. *et al.* **Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO exposure from the SACROC unit, West Texas, USA.** *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2007, 1 (1), 75–85.

Cascudo, O. *et al.* **Corrosão e degradação em estruturas de concreto: Teoria, controle e técnicas de análise e intervenção.** Editora Elsevier, 2018.

COSTA, B.L.S., FREITAS, J.C.O; SANTOS, P.H.S, MELO, D.M.A. OLIVEIRA, Y.H. **Effects of carbon dioxide in Portland cement: A relation between static sedimentation and carbonation.** *Construction and Building Materials* 150 (2017) 450–458.

COSTA, B.L.S.; FREITAS, J.C.O; SANTOS, P.H.S., ARAÚJO, R.G.S., OLIVEIRA, J.F.S., MELO, D.M.A. **Study of carbonation in a class G Portland cement matrix at supercritical and saturated environments.** Construction and Building Materials 180 (2018) 308 - 319.

COSTA, B.L.S. et al. **Carbonation in oil well Portland cement: Influence of hydration time prior to contact with CO₂.** Construction and Building Materials 159 (2018) 252 - 260.

DESCHNER, F. et al. **Effect of Temperature on the Hydration of Portland Cement Blended with Siliceous flyash.** Cement and Concrete Research, 52, p. 169–181, 2013.

Duan, Z. ; Sun, R. **An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar** Chemical Geology 193 (2003) 257 - 271.

Duguid, A. and Scherer, G. **Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine.** International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010) 546 - 560.

Dweck, J., Cunha, A. L.C., Pinto, C.A., Gonçalves, P.G, e Büchler, P. M. **THERMOGRAVIMETRY ON CALCINED MASS BASIS – HYDRATED CEMENT PHASES AND POZZOLANIC ACTIVITY QUANTITATIVE ANALYSIS** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009.

ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H. **Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements.** Cement and Concrete Research, v. 28, n. 9, p. 1245-1257, 1998.

Hewlett, PC. **Lea's Chemistry of cement and concrete.** 4 ed. London, Arnold,1998.

HOFFMANN, A.T. **Influência da Adição de Sílica Ativa, Relação Água/Aglomerante, Temperatura e Tempo de Cura no Coeficiente de Difusão de Cloretos em Concretos.** 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ICSS Completação Inteligente. Databook PETRBORAS/CENPES - **Memória de Cálculo e Especificações Técnicas Conjunto de Autoclave.** Revisão C, 2013.

ISAIA, G.C. **Carbonatação do concreto: uma revisão.** Santa Maria, 1999. Universidade Federal de Santa Maria.

ISO 13320 **Particle size analysis - Laser diffraction methods, 2009.**

Jeong, Y.J.; Youmb, K.S; Yun, T.S. **Effect of nano-silica and curing conditions on the reaction rate of class G well cement exposed to geological CO₂-sequestration conditions.** Cement and Concrete Research 109 (2018) 208 -216.

JUKI, M. I. et al. **Relationship Between Compressive, Splitting Tensile and Flexural Strength Of Concrete Containing Granulated Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles as Fine Aggregate .** Advanced Materials Research,

Vol. 795, pp 356-359, 2013.

Kashef-Haghighi, S., Shao, Y., & Ghoshal, S. (2015). **Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing**. *Cement and Concrete Research*, 67, 1–10.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B; DZOMBAK ,D.; LOWRY ,G. and NIELS, T. **Rate of CO₂ Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions**. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6237 – 6242.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B; DZOMBAK ,D.; LOWRY ,G. and NIELS, T. **Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions**. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 4787-4792.

KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2002.

MCMAHON, J.J **An investigation of Air Permeabilities of Porous Media**, MS Thesis, The Pensilvânia State U., University Park. SPE3535, 1949.

Morandea, A., Thiery,M., Dangla, P. **Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties**. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 2014, 56, pp.153 – 170.

MARTINS, E.J. **Procedimento para dosagem de pastas para argamassa auto-nivelante**. 2009. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba,2009.

MEER, B. Van Der. Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 60, n. 3, p. 527–536, 2005.

MEHTA, P.K. e MONTEIRO, P.J.M. **Concrete: Microestrutura, Properties and Materials**, McGraw-Hill Professional, Berkeley, 2013

MIRANDA, C.R.; MORAES, M.L.M. **Características da Sílica para Utilização em pastas cimentícias para Altas Temperaturas**. 1994. Relatório Único 650-15764 – PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro,1994.

MIRANDA, C.R **Pastas cimentícias de Alta Compacidade para Poços de Petróleo - Processo de Formulação, Propriedades Reológicas, Resistência Mecânica e Química**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

Morandea, A., Thiéry, M., & Dangla, P. (2014b). **Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties**. *Cement and Concrete Research*, 56, 153–170

NEVES JUNIOR, A. **Captura de CO₂ em Materiais Cimentícios através da Carbonatação Acelerada**. 2014. Tese (Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

OHAMA, Yoshihiko. **Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Properties and process technology**. 1st. New Jersey : Noyes Publications, 1995. ISBN 978-0-8155-1358-2.

OLIVEIRA, F.S. **Desenvolvimento de pastas cimentícias flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor utilizando látex SBR**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PAIVA, O.A. **Durabilidade de Concretos Contendo Cinza do Bagaço da Cana-de-Açúcar**. 2016. Tese (Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016

PAULETTI, C., POSSAN, E., DAL MOLIN, D. C. C. **Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil**. 2007. v. 7, n. 4, p. 7-20 . ISSN 1678-8621. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. **Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete**. In: DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, p. 27-38 Brighton. Proceedings. London, 1991.

Peter, M. A.; Muntean, A.; Meier, S. A.; Bohm, M. **Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study**. *Cement and Concrete Research*. V. 38, n. 12, p. 1385-1393, 2008

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A **Plano de negócios e gestão 2017-2021**. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao/>>. Acesso em: 26 fevereiro de 2017.

PETROBRAS-HALLIBURTON JOINT PROJECT **Cementing Solution for Salt and CO₂ Environment**, 2013

PROCELAB, **Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados a Cimentação de Poços Petrolíferos**. PETROBRAS, Revisão 2, 2005.

ROCHA, C.A.A. **Influência da Pressão e Temperatura de Cura e da Adição de NaCl e KCl no Comportamento de Pastas para Cimentação de Poços de Petróleo**. 2015. 209p. Tese (Doutorado Engenharia Civil) – Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ROCHA, J.M.S. **Estudo da Migração de Gases em Pastas cimentícias para Uso em Poços de Petróleo**. 2010. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ROSSIGNOLO, J.A. **Concreto Leve de Alto Desempenho Modificado com SB Para Pré-Fabricados Esbeltos**. Tese (Doutorado Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

ROSSIGNOLO, J.A. **Avaliação da Porosidade e do Teor de CH de Pastas cimentícias Portland com Sílica Ativa e Látex SBR**. Revista Matéria, v. 10, n. 3, pp. 437 – 442, 2005.

Rostami, V., Shao, Y., Boyd, A. J., & He, Z. (2012). **Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing**. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 186–193.

Šavija, B., Lukovic, M. **Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities** Construction and Building Materials 117 (2016) 285–301

SCRIVENER K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**, 2016.

SIMÃO, C. A., MIRANDA, C. R. **Resistência de Formulações De Pasta cimentícia ao Ataque de CO₂**. Relatório Parcial RT TEP 040/09, PETROBRAS / CENPES. Rio de Janeiro, 2009.

Srivastava, A. , Ahmed, R., Shah, S. **Effects of magnesium oxide on carbonic acid resistance of oil well cement** Journal of Petroleum Science and Engineering 170 (2018) 218–230

Svensson, K.; Neumann, A. Menezes, F.; Lempp, C. and Pöllmann, H. **The Conversion of Wollastonite to CaCO₃ Considering Its Use for CCS Application as Cementitious Material**. Institute for Geosciences and Geography, Martin-Luther-University of Halle-Wittenberg, 2018.

SURMAS, R. **Implantação da Técnica de Microtomografia**. Relatório Final RT CRF 001/2017, PETROBRAS / CENPES. Rio de Janeiro, 2017.

TASCA, M. **Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitoramento em longo prazo e análise da microestrutura**. 2012. 178 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

Taylor, H.F.W. **Cement Chemistry**, second ed., Academic Press, London, 1990.

TIONG, M.; GHOLAMI, R.; RAHMAN, M. **Cement degradation in CO₂ storage sites: a review on potential applications of nanomaterials** Journal of Petroleum Exploration and Production Technology <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0490-z>

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO. **Manual para elaboração e normalização de dissertações e teses**. 6. ed. rev., atual. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.propesq.ufpe.br/anais/cfch/cfchtrab/htm>>. Acesso em: 28 março de 2016.

VECCHIA, F.,D. ***Degradação da interface aço-pasta cimentícia de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico em aquífero salino da bacia do paraná.*** Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

VIEIRA, F. M. P. **Contribuio ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adio de sílica ativa.** 2003. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-graduao em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

VITORINO, F.C. **Influência de copmeros de estireno-butadieno e de fibras de wollastonita na hidratao, reologia e comportamento mecânico a altas temperaturas de pastas dúcteis de cimento Portland.** Tese (Doutorado Engenharia Civil) – Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

9 APÊNDICE

9.1 COMPARAÇÃO DA CARBONATAÇÃO DAS PASTAS PR 17PPG, PR+S 17PPG E PR+S 16,5PPG

Os ensaios com as pastas PR 17ppg e PR+S 16,5ppg foram realizadas nesta dissertação após 14 dias de cura a 65°C (149°F) e 8.000 psi e 60 dias de carbonatação a 65°C (149°F) e 3.000psi.

Já o ensaio com a pasta PR 17ppg¹ foi obtido na literatura através do relatório RT FCE 002 /2017 CENPES após 28 dias de cura a 65°C (149°F) e 8.200 psi e 60 dias de carbonatação a 65°C (149°C) e 3.000psi.

A Tabela 32 apresenta a massa específica, a relação água-material sólido, água-material-cimento e o teor de sílica das pastas de referência e com sílica cristalina. Como pode ser observado, a pastas pasta PR+S 16,5ppg e 17ppg apresentaram maiores valores de a/c em comparação com a pasta de referência PR devido à grande adição de sílica cristalina, que não foi considerada material cimentício.

Tabela 32: Comparativo das propriedades das pastas cimentícias de referência e com sílica cristalina.

Pasta	Teor de sílica cristalina	Massa específica (ppg / kg/m ³)	a/m _s	a/c
PR 17ppg	-	17 / 2.040	0,31	0,31
PR+S 17ppg ¹	35% Sílica Cristalina	17 / 2040	0,29	0,40
PR+S 16,5ppg	39% Sílica Cristalina	16,5 /1.980	0,32	0,45

Os ensaios de carbonatação foram realizados com amostras de 50mm x 25mm imersas em autoclaves com CO₂ saturado em água por 60 dias. A quantificação da carbonatação foi realizada através da análise termogravimétrica para ambos os casos pelo IPT. Foi considerada o range de 500°C até 800°C para a decarbonatação do carbonato de cálcio.

Como pode ser visto na Figura 99, as pastas apresentaram teor de carbonato de cálcio antes da exposição ao CO₂ na mesma ordem de grandeza. Entretanto, após 60 dias de exposição (considerando a faixa de decarbonatação entre 500°C e 800°C) a pasta PR+S 16,5ppg com relação água-cimento de 0,45 apresentou o maior teor de carbonato de cálcio (17,7%), um aumento de 69%. Já a pasta PR+S 17ppg com relação água-cimento de 0,40 apresentou menor teor de carbonato de cálcio (13,6%), um aumento de 30% em relação a pasta PR 17ppg apresentou o menor teor de carbonato de cálcio (10,5%).

Esses resultados mostram que a maior relação água-cimento da pasta cimentícia pode propiciar um arranjo microestrutural que facilita a difusão do gás carbônico e a ocorrência da carbonatação.

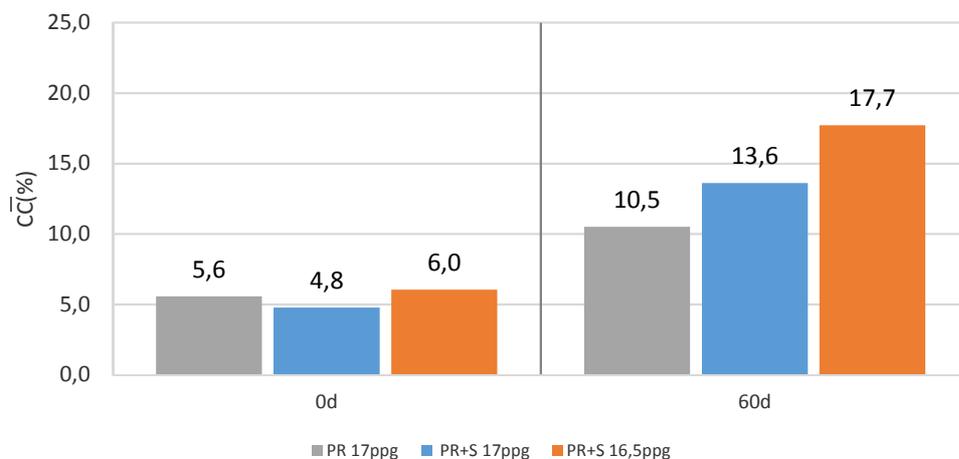


Figura 99: Comparativo do teor de carbonato de cálcio (\overline{CC}) das pastas PR, PR+S 16,5ppg e PR+S 17ppg considerando a faixa de descarbonatação entre 500°C e 800°C.

A mesma tendência se observa ao considerar a faixa de descarbonatação entre 500°C e 1.000°C, conforme Figura 100.

A pasta PR+S 16,5ppg com relação água-cimento de 0,45 apresentou o maior teor de carbonato de cálcio (20,2%), um aumento de 44%. Já a pasta PR+S 17ppg com relação água-cimento de 0,40 apresentou menor teor de carbonato de cálcio (15,5%), um aumento de 11% em relação a pasta PR 17ppg que apresentou o menor teor de carbonato de cálcio (14%).

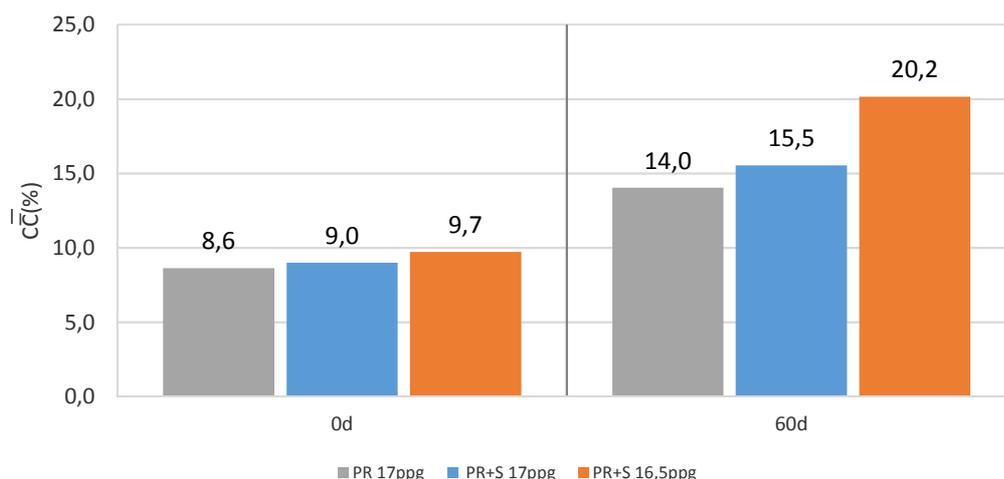


Figura 100: Comparativo do teor de carbonato de cálcio das pastas PR, PR+S 16,5ppg e PR+S 17ppg considerando a faixa de descarbonatação entre 500°C e 1.000°C

9.2 EFEITO DA PRESSÃO NO ENSAIO DE CARBONATAÇÃO

Os ensaios de carbonatação na idade de 30 dias de exposição ao CO₂ foram realizados a 65°C (149°F) em dois cenários de pressão: a 3.000psi (20,6MPa) e a 4.000psi (27,7MPa). Os resultados de análise térmica das pastas PR e PR+S mostraram tendência de aumento da carbonatação com o aumento da pressão, o que pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do CO₂ na água devido ao aumento da pressão.

De acordo com Duan e Sun (2003), a solubilidade do CO₂ a uma pressão parcial de 3.000psi saturado em água pura a 65°C (149°F) é em torno de 1,24 mol/L de água. E a solubilidade do CO₂ a uma pressão parcial de 4.000psi saturado em água pura a 65°C (149°F) é em torno de 1,34 mol/L de água. Portanto, de acordo com os valores apresentados o aumento de pressão de 3.000 psi para 4.000 psi aumenta a solubilidade do CO₂ na água pura em torno de 8%

Como pode ser visto na Figura 101, a pasta PR apresentou 1,6% de carbonatação antes da exposição ao CO₂. O teor de carbonato de cálcio obtido após a exposição ao CO₂ por 30 dias foi de 5,2% no ensaio realizado 3.000psi e 6,4% no ensaio realizado a 4.000psi. Dessa forma, a pasta apresentou um aumento da carbonatação da ordem de 23% ao se aumentar a pressão em 1.000psi no ensaio de carbonatação.

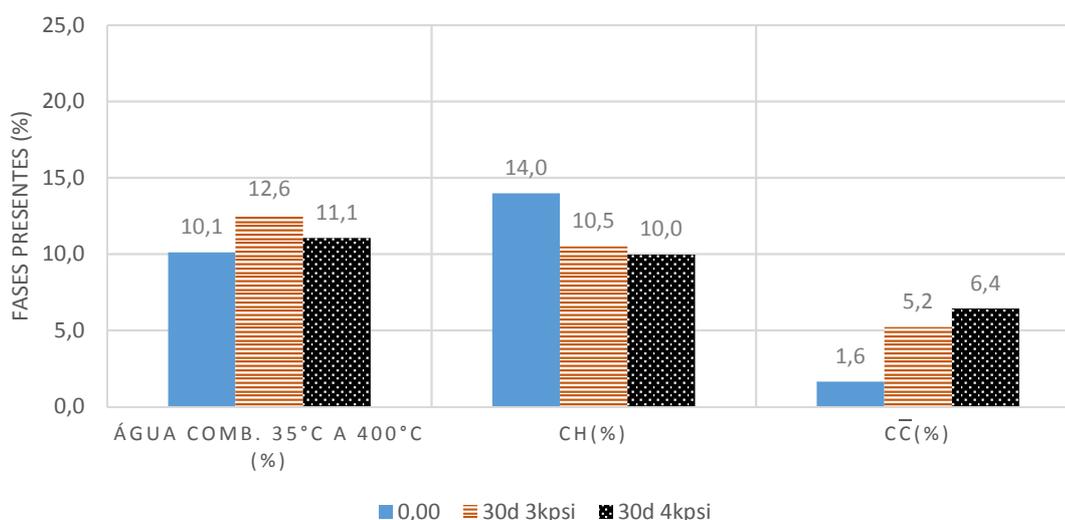


Figura 101: Perdas de massa de água combinada, do CH e do CĀ da Pasta PR após 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).

Como pode ser visto na Figura 102, a pasta PR+S apresentou 2,4% de carbonatação antes da exposição ao CO₂. O teor de carbonato de cálcio obtido após a exposição ao CO₂ por 30 dias foi de 13,5% no ensaio com pressão de 3.000psi e 24,3% no ensaio com pressão de 4.000psi. Dessa forma, a pasta apresentou um aumento da carbonatação da ordem de 80% ao se aumentar a pressão em 1.000psi no ensaio de carbonatação.

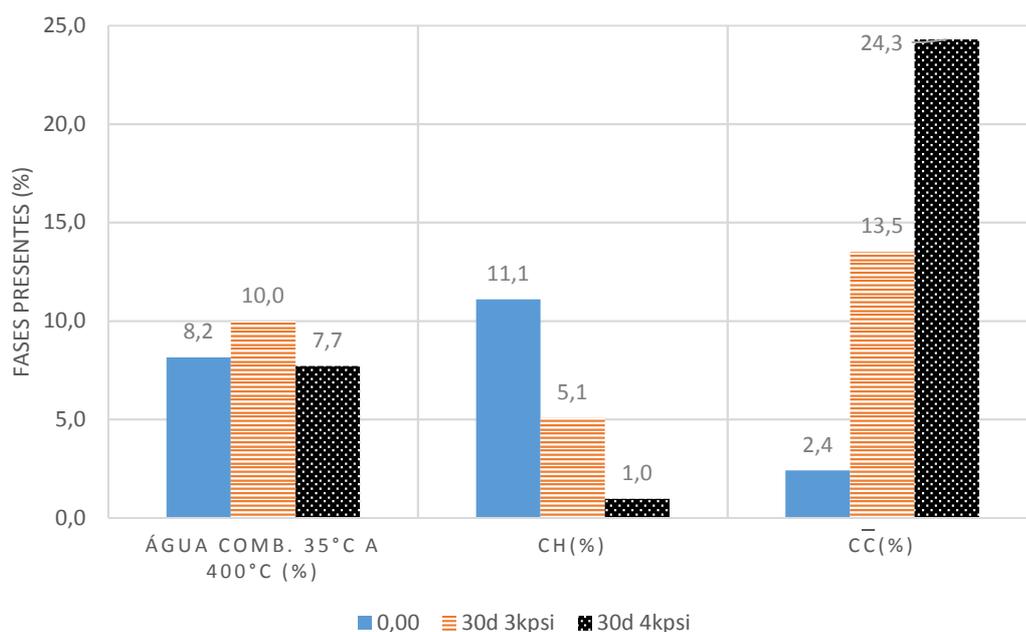


Figura 102: Perdas de massa dos água combinada, do CH e do CĀ da Pasta PR+S após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).

Já as pastas PR+L e PR+SA não apresentaram aumento do teor de carbonatação com o aumento da pressão, conforme pode ser visto na Figura 103 e Figura 104.

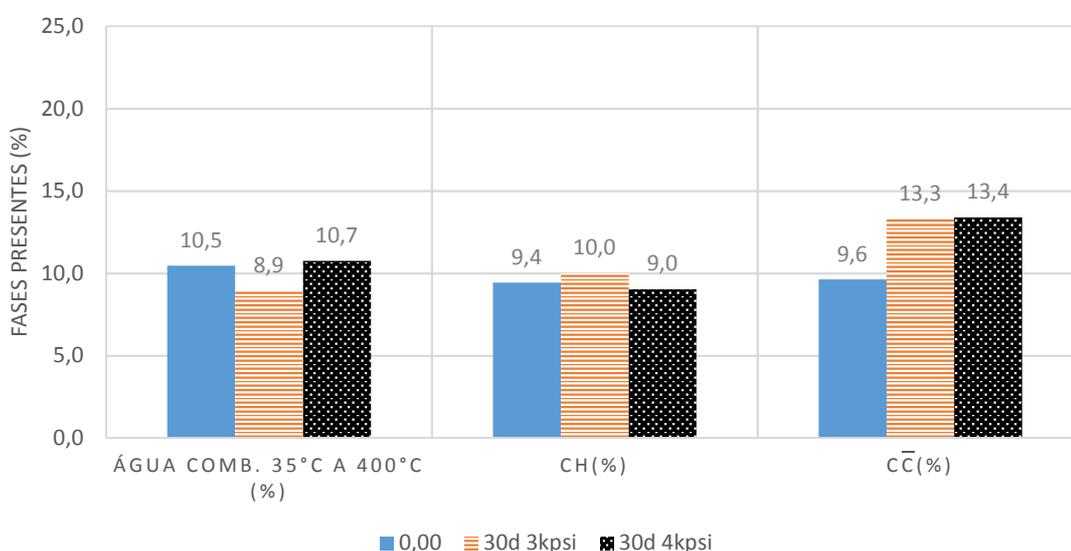


Figura 103: Perdas de massa dos água combinada, do CH e do CĀ da Pasta PR+L após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).

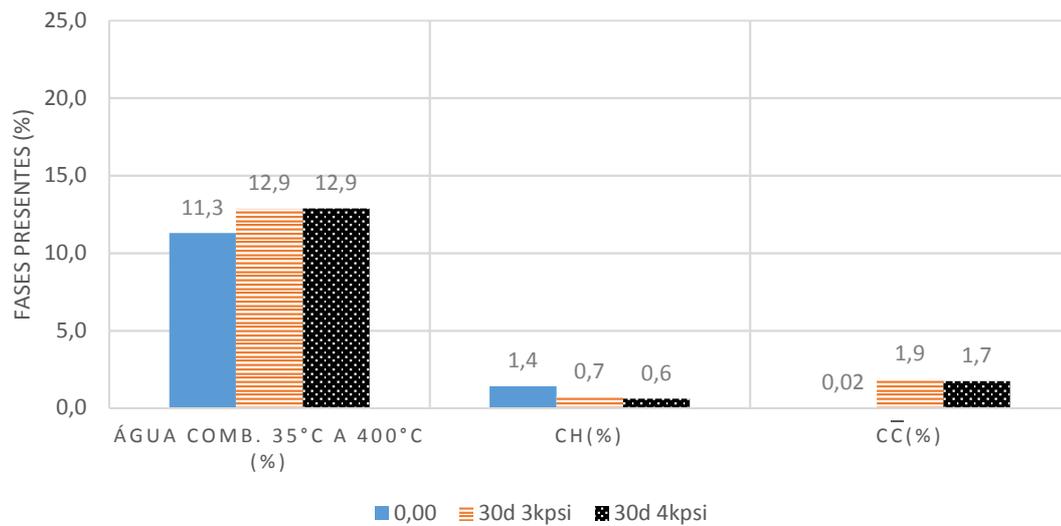


Figura 104: Perdas de massa de água combinada, do CH e do CĀ da Pasta PR+SA após em 30 dias de ataque na temperatura de 65°C (149°F) e pressões de 3kpsi (20,7 MPa) e 4kpsi (27,6 MPa).

9.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em quadruplicada (4 amostras para cada ensaio). Com isso, foi possível realizar a análise de variância (ANOVA) dos resultados, que se encontra no anexo. Foi estabelecido o nível de significância de 0,05. Nessa análise, se o “F” calculado for maior que o Fcrítico e valor-p menor que o nível de significância de 0,05, então a mudança nos níveis do fator (ou seja, o tempo de exposição da amostra ao CO₂) influencia na resistência à compressão.

A Figura 105 representa os elementos de um diagrama de caixa (*boxplot*).

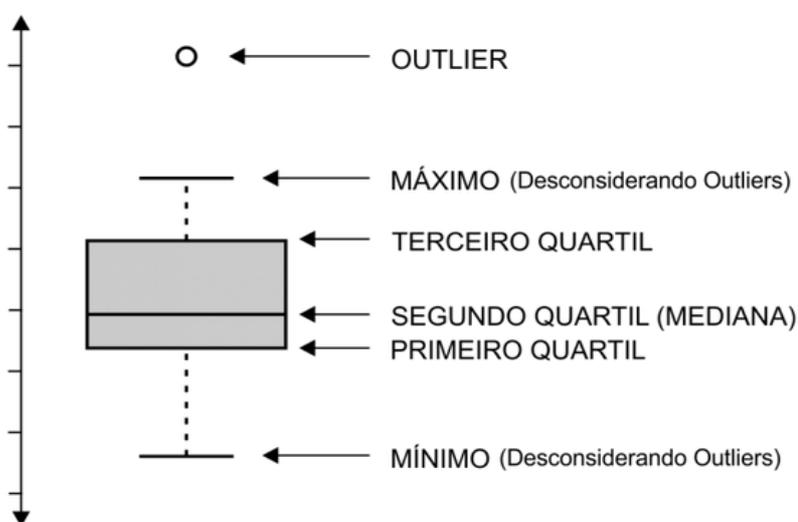


Figura 105: Representação dos elementos de um diagrama de caixa.

As pastas PR, PR+SA e PR apresentaram F maior que Fcrítico e o valor-p menor que o nível de significância, conforme pode ser visto pela Tabela 33, Tabela 35 e Tabela 36, respectivamente. Já a pasta PR+L apresentou valores muito próximo aos limites, conforme pode ser visto na Tabela 34. Dessa forma, pode-se concluir que o tempo de exposição da pasta cimentícia ao CO₂ influencia na resistência à compressão uniaxial da pasta. As Figura 106,107,108 e 109 apresentam os diagramas de caixa do ensaio de resistência compressiva axial em função do tempo de ataque das pastas PR, PR+L, PR+SA e PR+S, respectivamente.

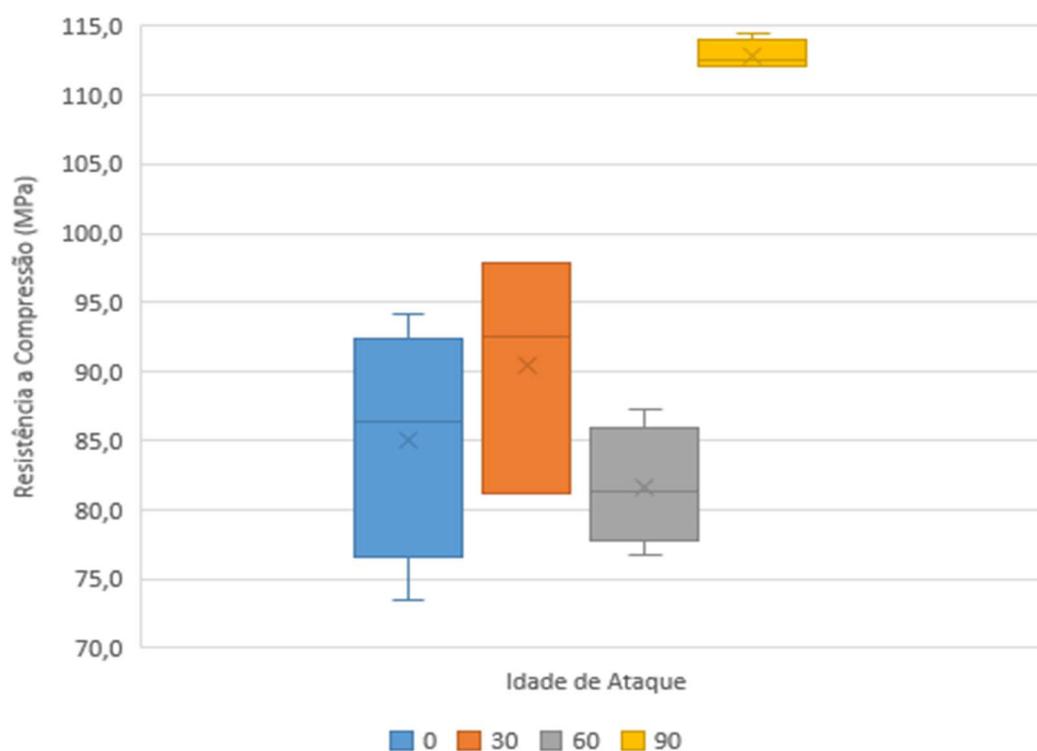


Figura 106: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR, em função do tempo de ataque.

Tabela 33: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR.

Anova: fator único						
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Idade Ataque	4	180	45	1500		
CP1	4	345,8268	86,4567	356,4359		
CP2	4	377,3314	94,33284	147,1819		
CP3	3	280,4118	93,47061	280,755		
CP4	4	386,0323	96,50807	159,8762		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7393,421	4	1848,355	3,669456	0,030283	3,11225
Dentro dos grupos	7051,992	14	503,7137			
Total	14445,41	18				



Figura 107: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+L, em função do tempo de ataque.

Tabela 34: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+L.

RESUMO							
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância			
0	4	131,949	32,98725	0,235108			
30	4	109,0985	27,27463	73,7602			
60	4	122,8144	30,70361	49,667			
90	4	156,6639	39,16598	5,978767			
ANOVA							
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	
Entre grupos	300,7999	3	100,2666	3,093669	0,067619	3,490295	
Dentro dos grupos	388,9232	12	32,41027				
Total	689,7232	15					

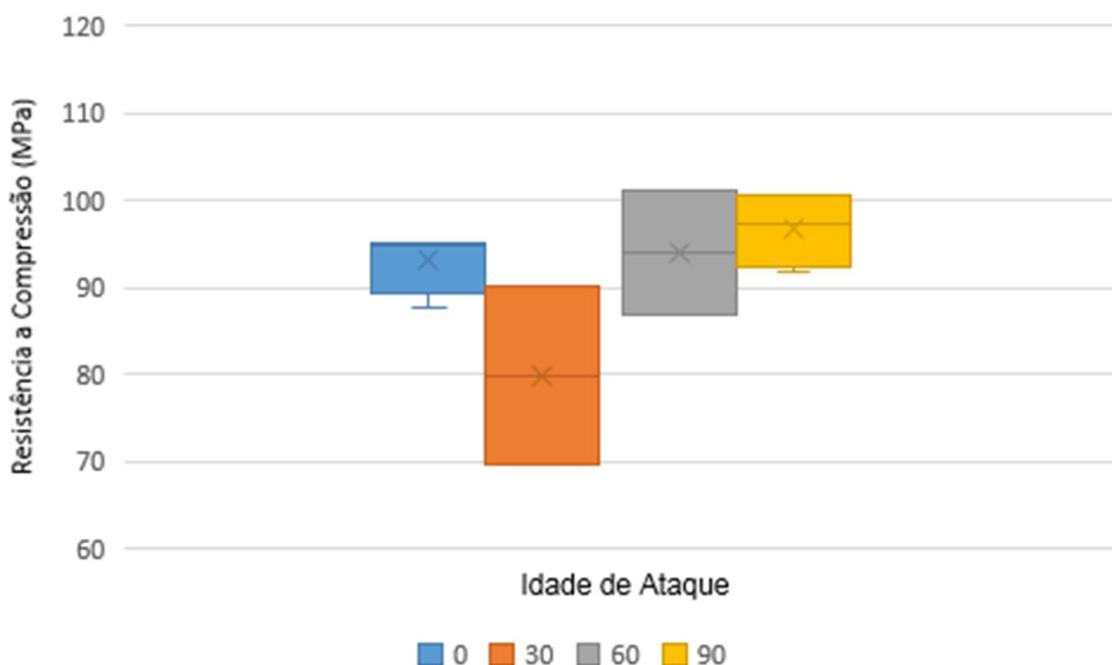


Figura 108: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+SA, em função do tempo de ataque.

Tabela 35: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+L.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Idade Ataque	4	180	45	1500		
CP1	4	372,8781	93,21953	36,3671		
CP2	3	264,9132	88,30441	269,0251		
CP3	2	189,1	94,54999	0,060641		
CP4	3	280,3987	93,46623	46,70532		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6770,014	4	1692,504	3,552543	0,042835	3,35669
Dentro dos grupos	5240,623	11	476,4203			
Total	12010,64	15				

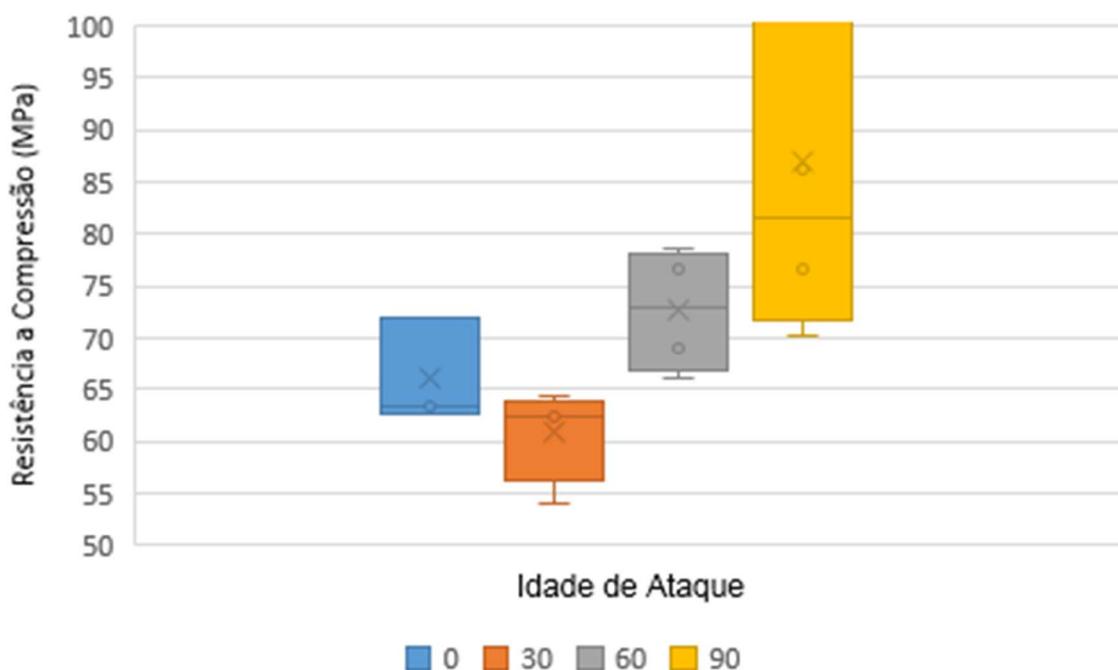


Figura 109: Diagrama de Caixa do ensaio de resistência compressiva axial da pasta PR+S, em função do tempo de ataque.

Tabela 36: ANOVA dos resultados de Resistência à Compressão da pasta PR+S.

RESUMO							
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância			
0	3	197,892	65,96399	28,01799			
30	4	243,3639	60,84097	21,04376			
60	4	290,5518	72,63796	36,31744			
90	4	347,6807	86,92017	378,9617			
ANOVA							
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	
Entre grupos	1499,453	3	499,8175	4,02782	0,036933	3,587434	
Dentro dos grupos	1365,005	11	124,0913				
Total	2864,457	14					

9.4 QUANTIFICAÇÃO DAS ANÁLISES TÉRMICAS REALIZADAS NAS CAMADAS DAS PASTAS CIMENTÍCIAS, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ATAQUE

A Tabela 37 apresenta os teores de água combinada, portlandita e carbonato de cálcio identificados pela análise térmica realizada nas camadas da pasta PR em função do tempo de carbonatação.

Tabela 37: Teor de Produtos da pasta PR em Camadas (TG/DTG).

Teor de Produtos da pasta PR em Camadas (TG/DTG)				
Camada	Idade	Água Comb. (%)	Ca(OH)2 (%)	CaCO3 (%)
CS	Branco	9,62	10,56	5,11
	30d	9,28	10,34	5,02
	60d	10,43	9,03	12,19
	90d	12,27	8,05	12,90
CI	Branco	10,25	11,80	0,59
	30d	10,22	11,36	0,68
	60d	10,75	12,13	2,06
	90d	10,95	9,83	6,10
CN	Branco	10,07	11,68	0,93
	30d	10,98	11,60	0,41
	60d	10,61	12,11	1,57
	90d	11,39	9,92	7,19

A Tabela 38 apresenta os teores dos água combinada, portlandita e carbonato de cálcio identificados pela análise térmica realizada nas camadas da pasta PR+L em função do tempo de carbonatação.

Tabela 38: Teor de Produtos da pasta PR+L em Camadas (TG/DTG).

Teor de Produtos da pasta PR+L em Camadas (TG/DTG)				
Camada	Idade	Água Comb. (%)	Ca(OH)2 (%)	CaCO3 (%)
CS	Branco	7,05	14,54	11,75
	30d	7,66	11,95	25,34
	60d	5,80	6,94	39,69
	90d	4,65	4,43	48,34
CI	Branco	6,46	13,62	11,39
	30d	8,63	14,02	14,99
	60d	8,48	10,76	18,66
	90d	5,99	7,37	31,46
CN	Branco	7,56	13,42	11,67
	30d	7,00	13,79	14,75
	60d	7,24	14,74	14,58
	90d	7,61	14,62	20,59

A Tabela 39 apresenta os teores dos água combinada, portlandita e carbonato de cálcio identificados pela análise térmica realizada nas camadas da pasta PR+SA em função do tempo de carbonatação.

Tabela 39: Teor de Produtos PR+SA em Camadas (TG/DTG).

Teor de Produtos PR+SA em Camadas (TG/DTG)				
Camada	Idade	Água Comb. (%)	Ca(OH)2 (%)	CaCO3 (%)
CS	Branco	11,86	0,90	0,85
	30d	13,14	0,68	5,88
	60d	12,33	0,80	8,97
	90d	11,72	0,24	13,14
CI	Branco	10,45	1,67	0,26
	30d	12,85	0,98	0,63
	60d	11,54	1,54	1,05
	90d	12,76	0,71	2,57
CN	Branco	10,73	0,99	0,19
	30d	12,69	0,87	0,59
	60d	14,03	1,62	0,74
	90d	13,46	0,66	0,72

A Tabela 40 apresenta os teores dos água combinada, portlandita e carbonato de cálcio identificados pela análise térmica realizada nas camadas da pasta PR+S em função do tempo de carbonatação.

Tabela 40: Teor de Produtos da pasta PR+S em Camadas (TG/DTG).

Teor de Produtos da pasta PR+S em Camadas (TG/DTG)				
Camada	Idade	Água Comb. (%)	Ca(OH)2 (%)	CaCO3 (%)
CS	Branco	8,64	8,23	5,21
	30d	7,39	1,21	28,36
	60d	7,16	0,86	30,00
	90d	7,46	0,41	30,79
CI	Branco	10,16	8,20	2,59
	30d	9,36	5,65	8,08
	60d	8,89	3,30	17,13
	90d	8,76	0,48	24,92
CN	Branco	7,77	10,45	1,23
	30d	10,31	6,37	3,31
	60d	7,90	5,22	3,62
	90d	8,31	0,99	21,05

9.5 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-x realizados nesse estudo são apresentados nas figuras de 110 a 125.

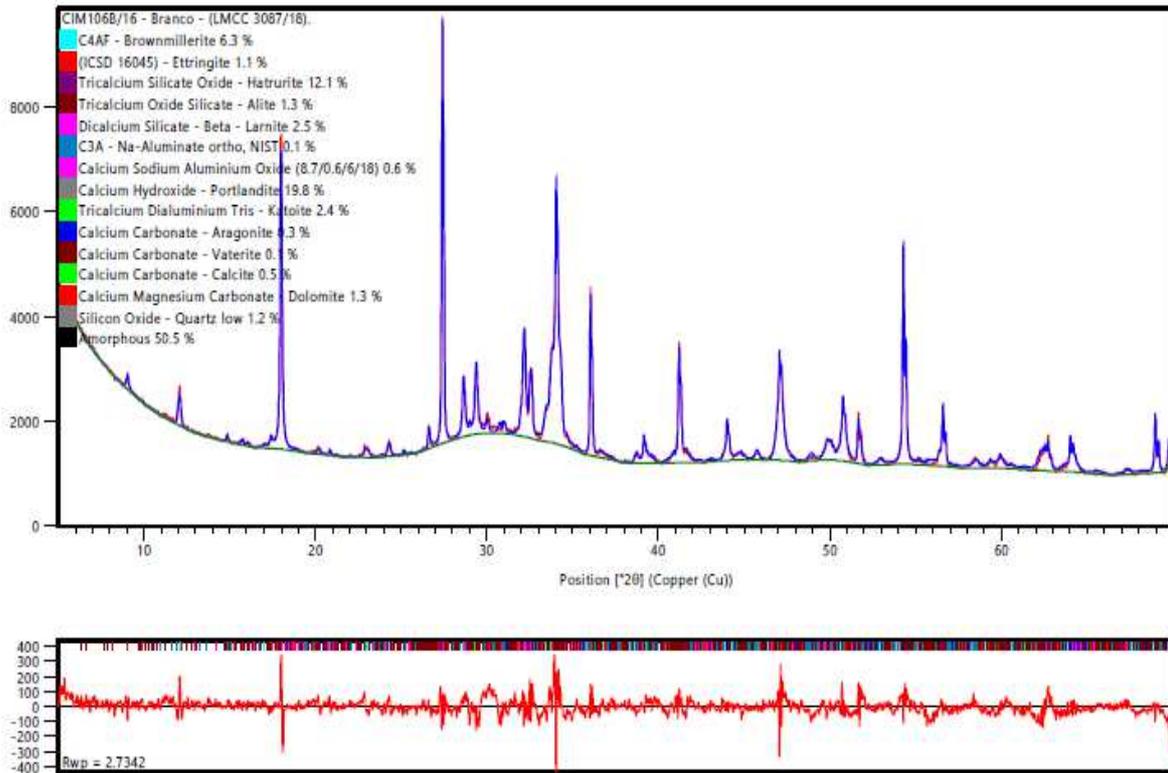


Figura 110: Difratoograma de raios-X da pasta PR Branco.

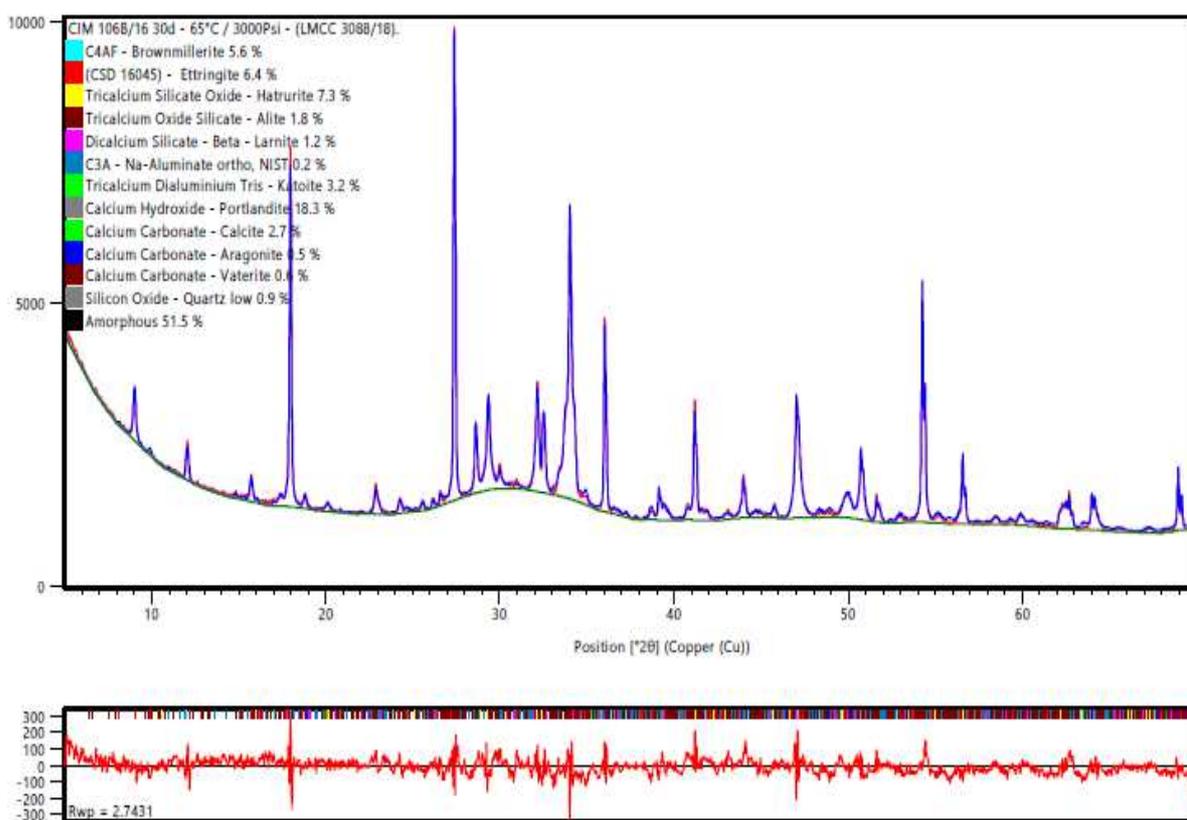


Figura 111: Difratoograma de raios-X da pasta PR 30 dias.

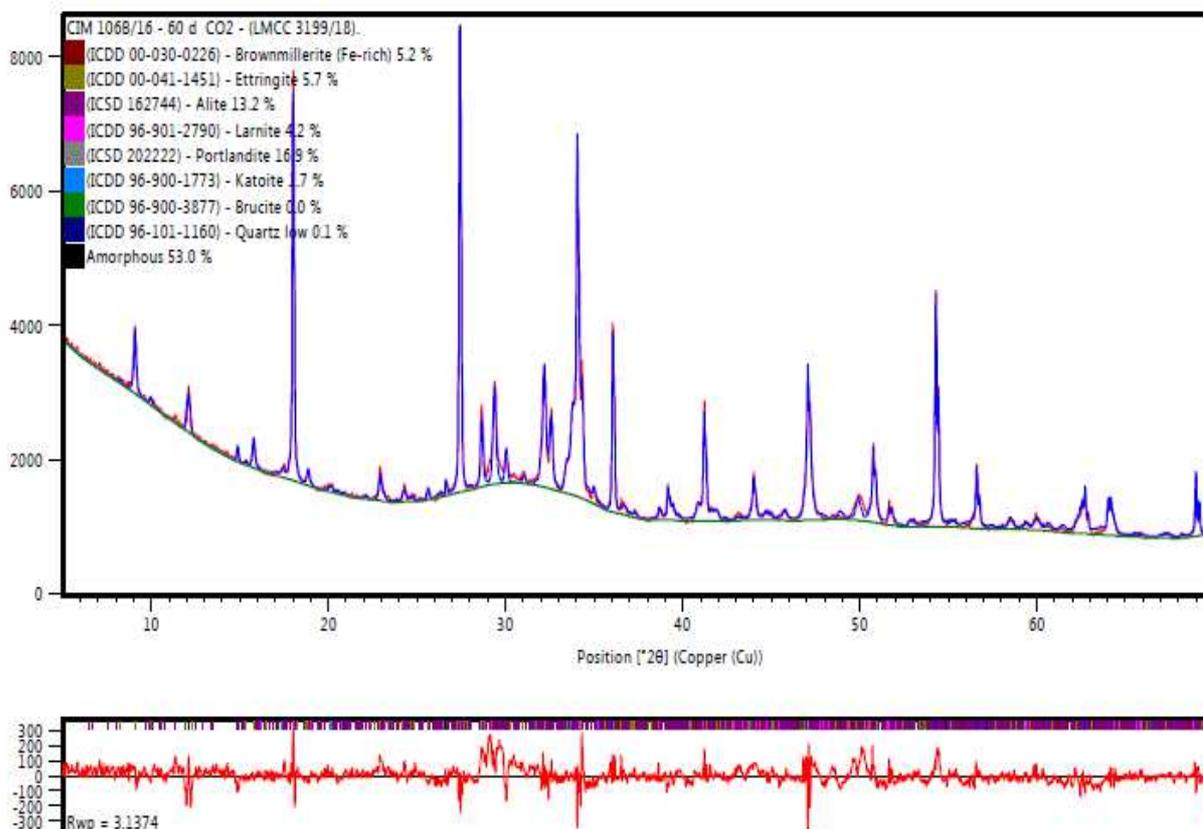


Figura 112: Difratoograma de raios-X da pasta PR 60 dias.

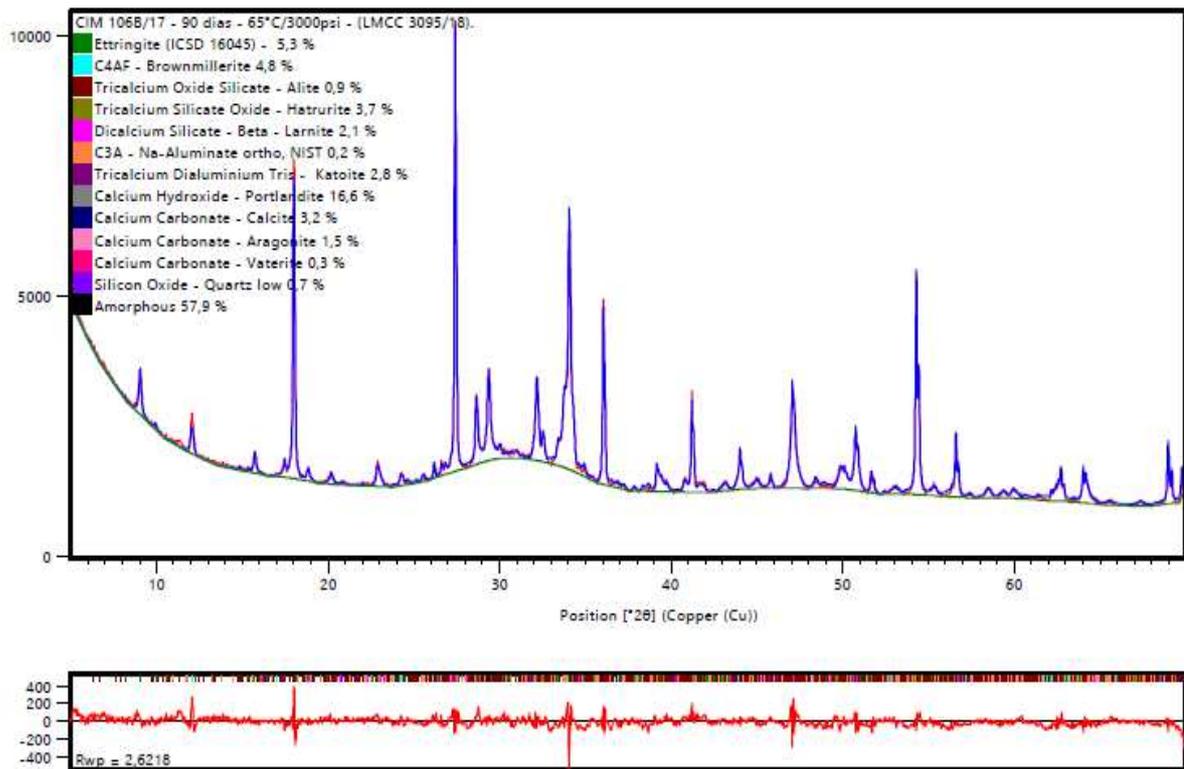


Figura 113: Difratoograma de raios-X da pasta PR 90 dias.

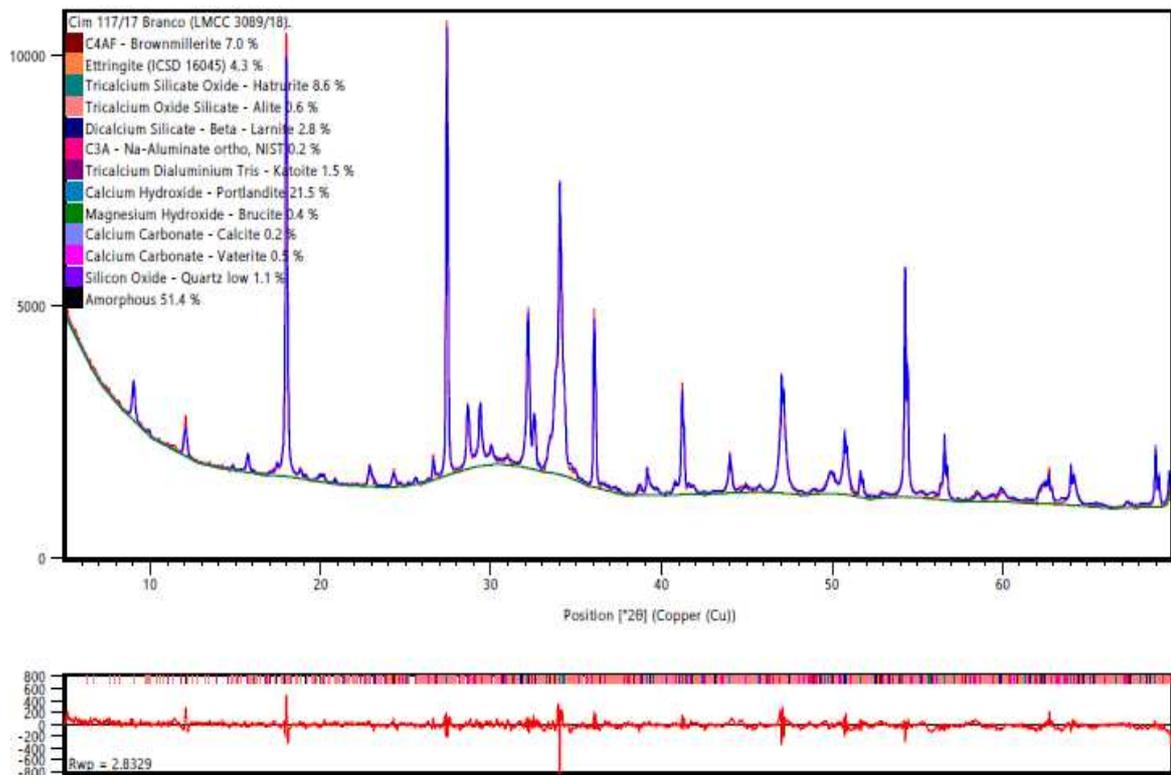


Figura 114: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L Branco.

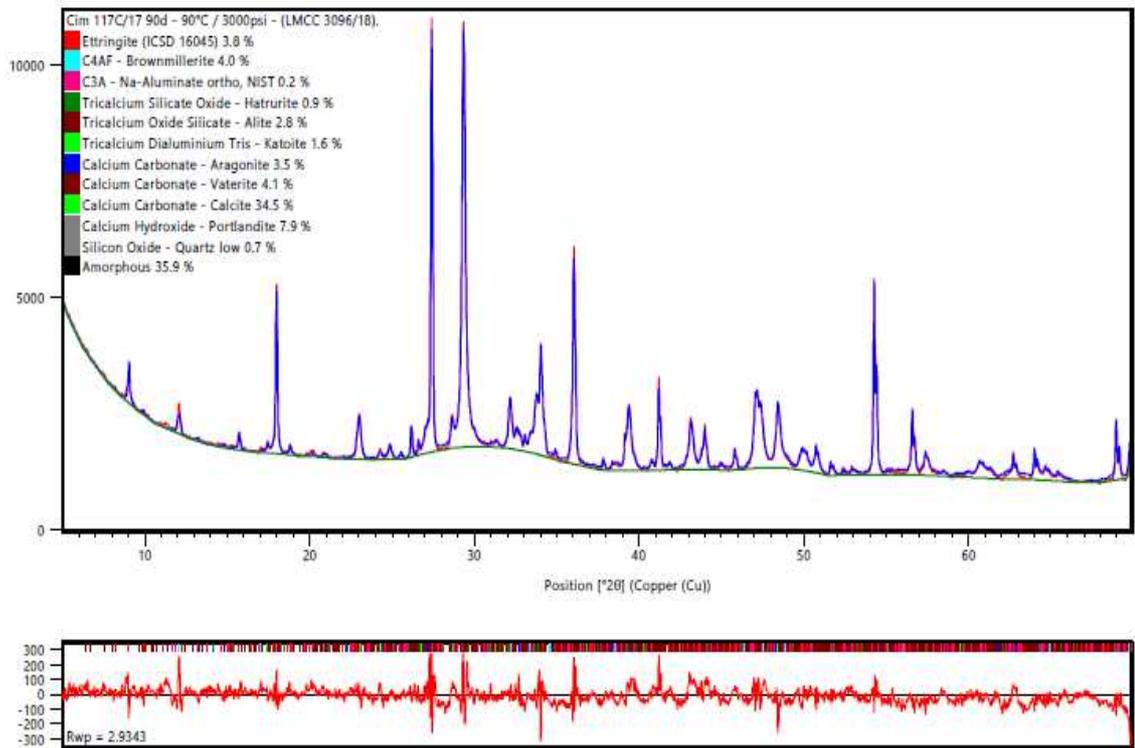


Figura 115: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 30d.

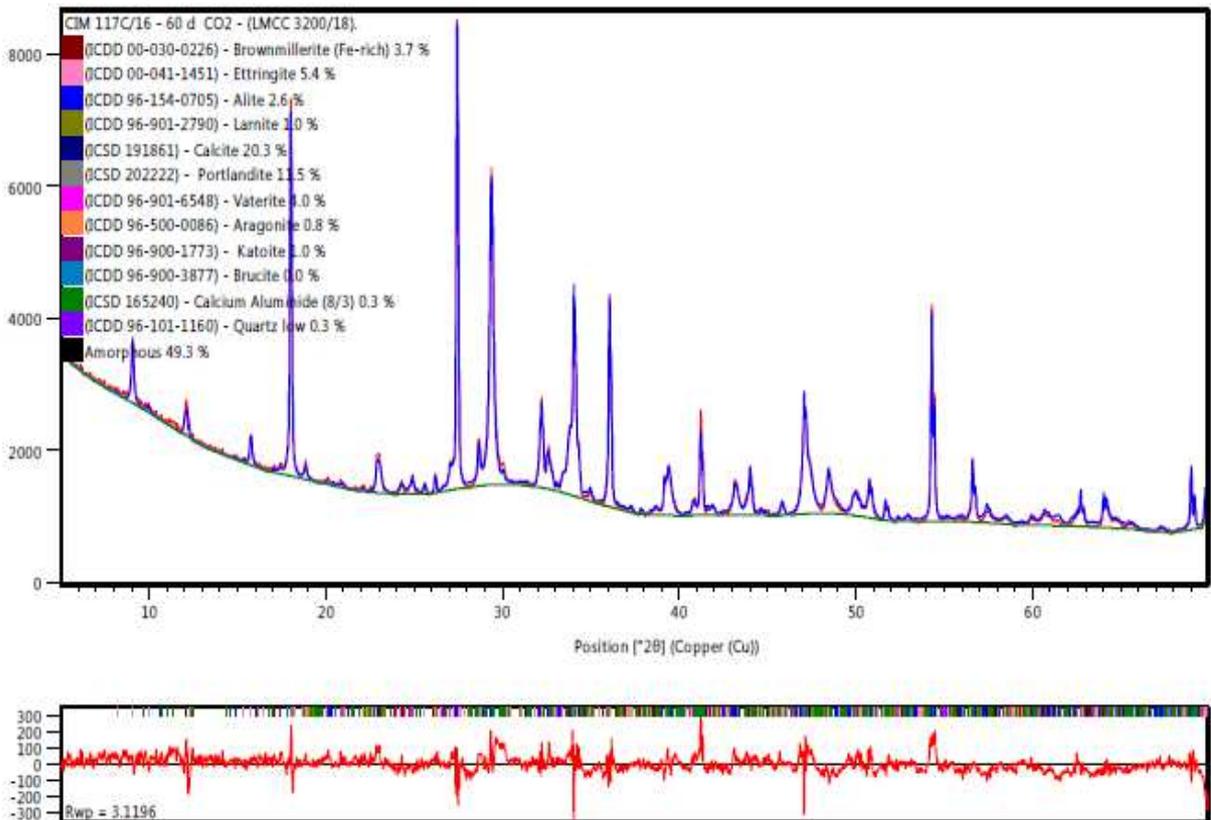


Figura 116: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 60d.

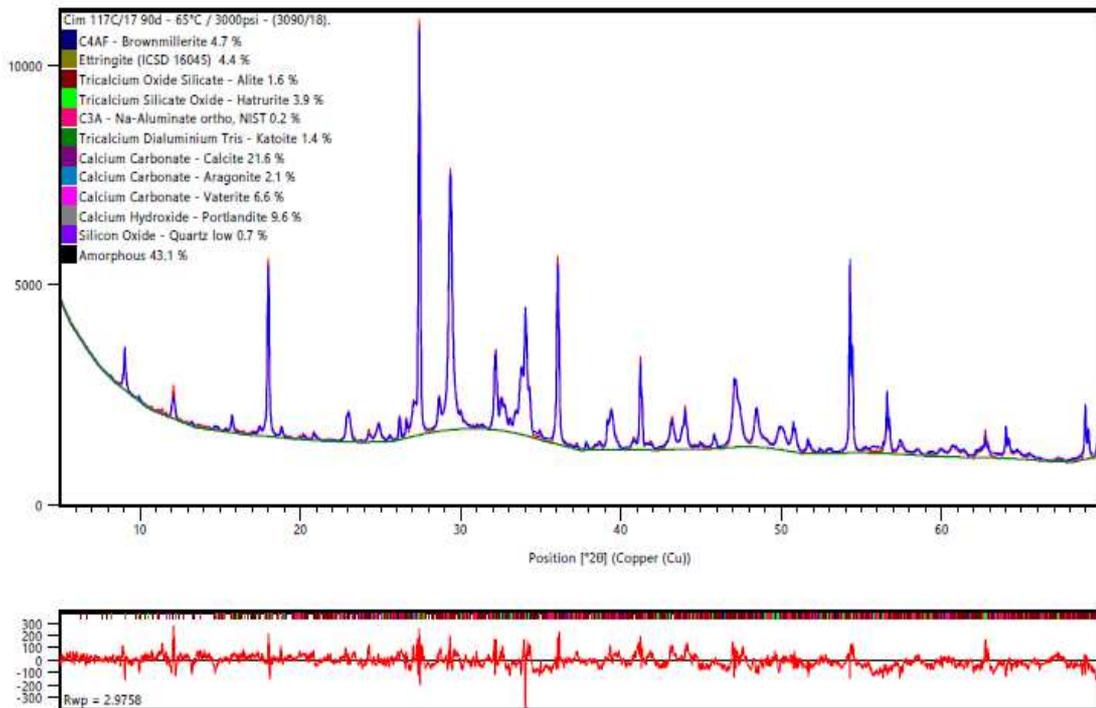


Figura 117: Difratoograma de raios-X da pasta PR+L 90d.

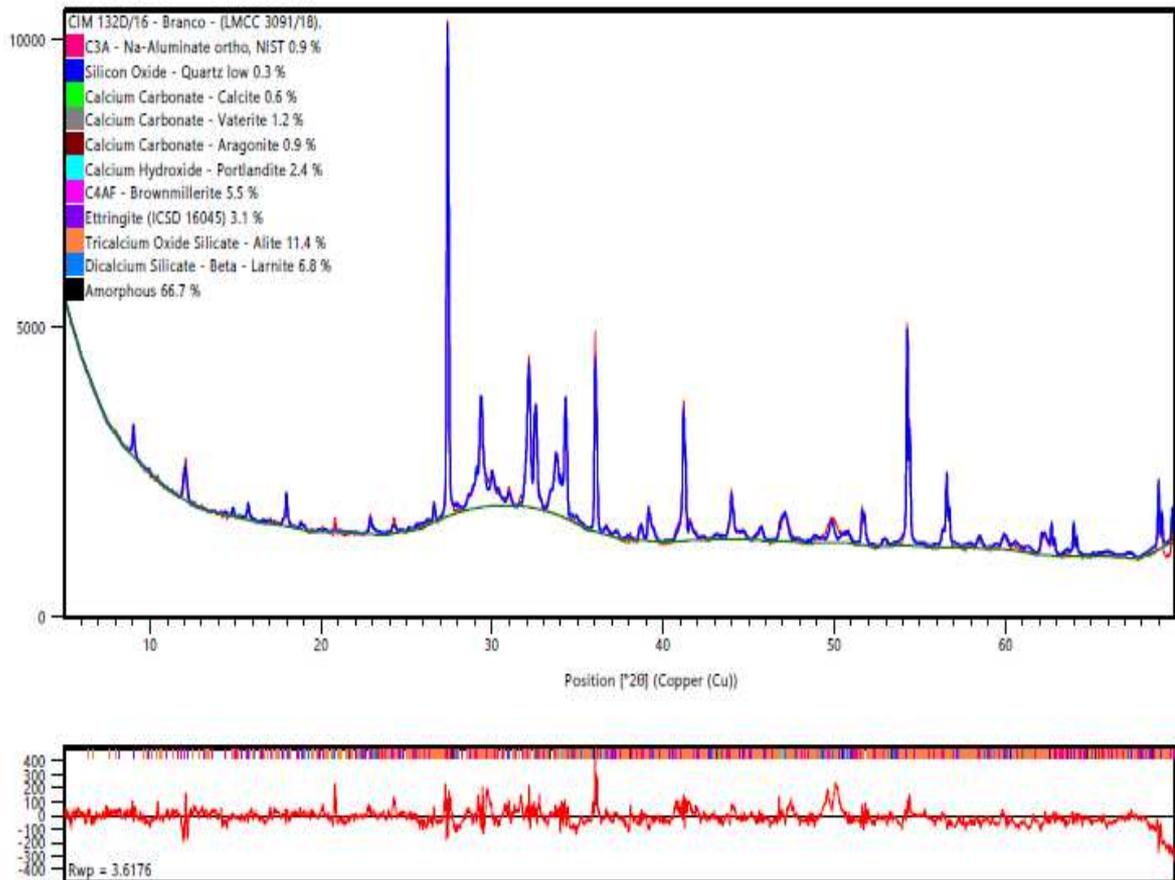


Figura 118: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA Branco.

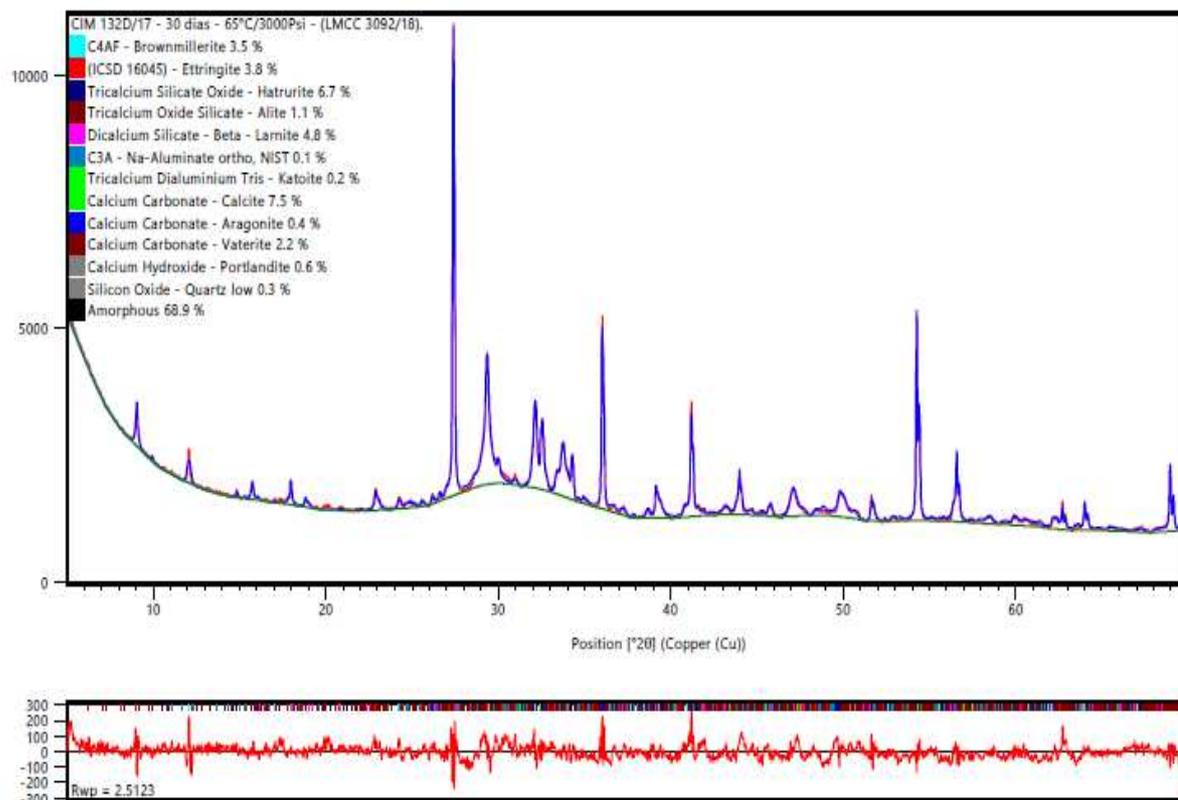


Figura 119: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 30 dias.

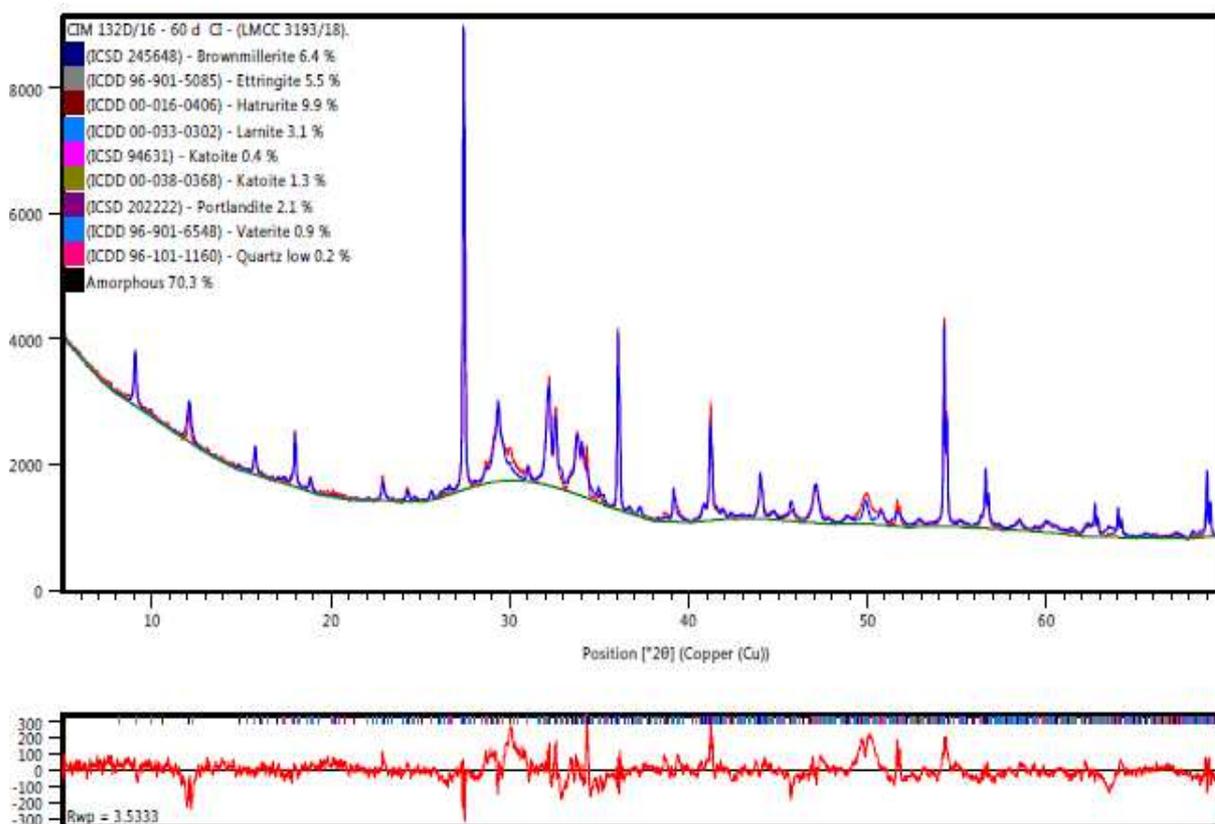


Figura 120: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 60 dias.

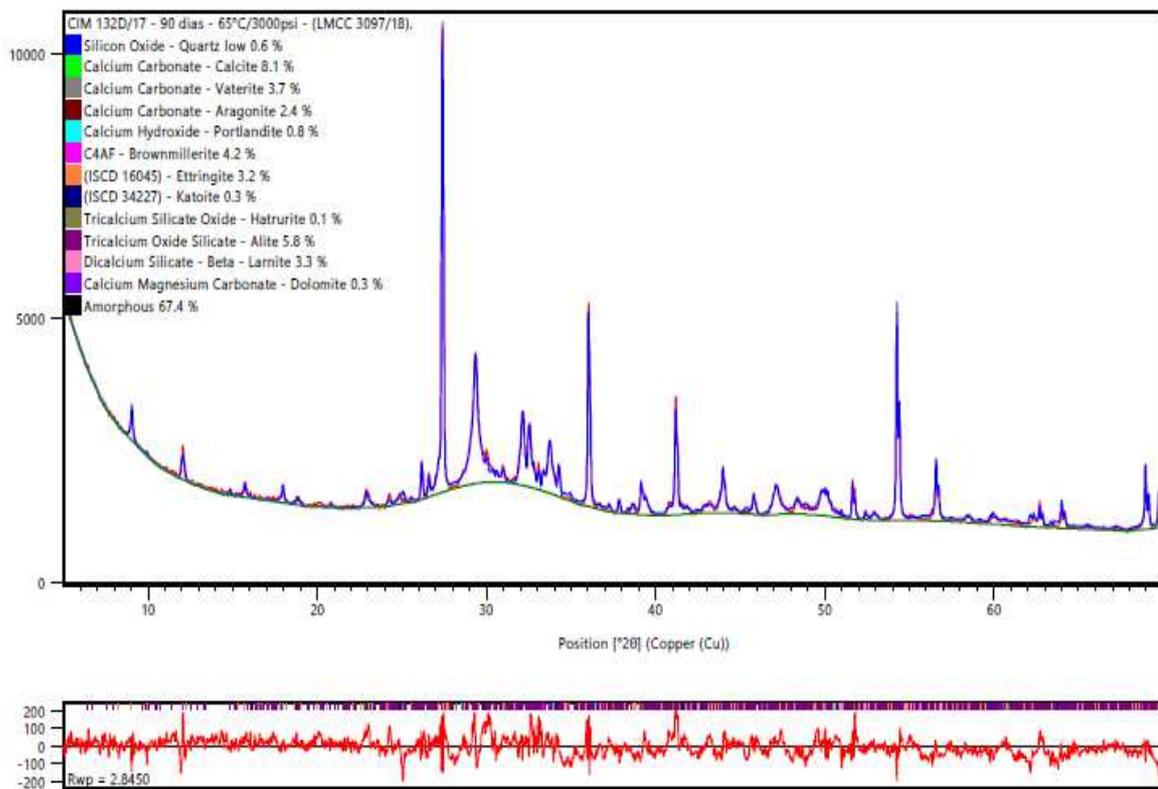


Figura 121: Difratoograma de raios-X da pasta PR+SA 90 dias.

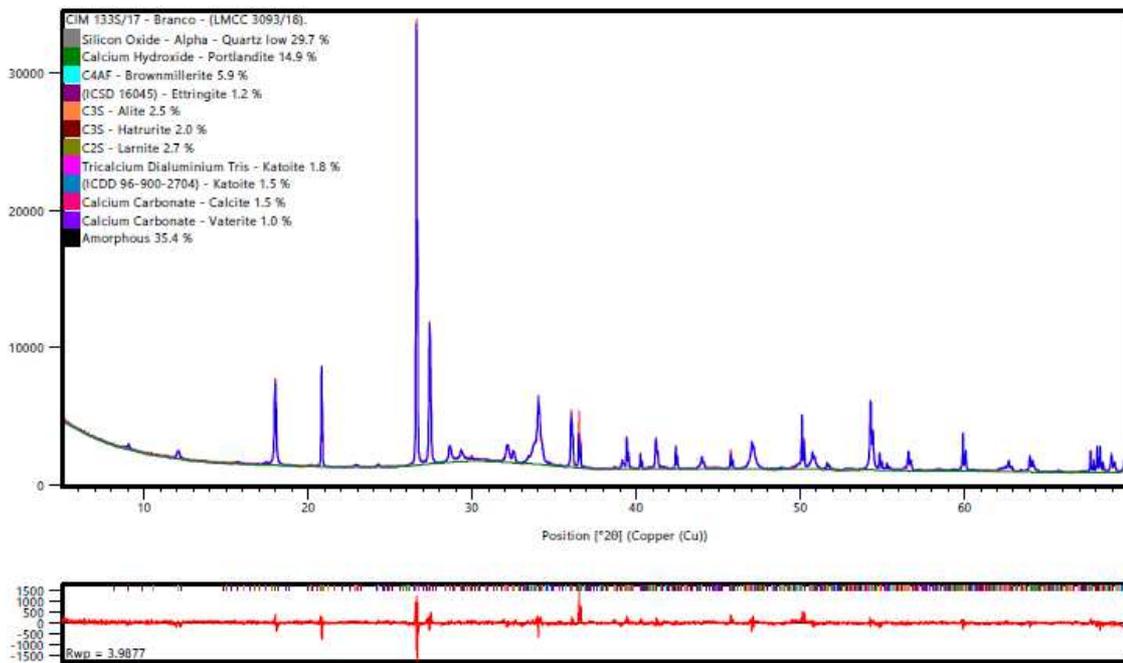


Figura 122: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S Branco.

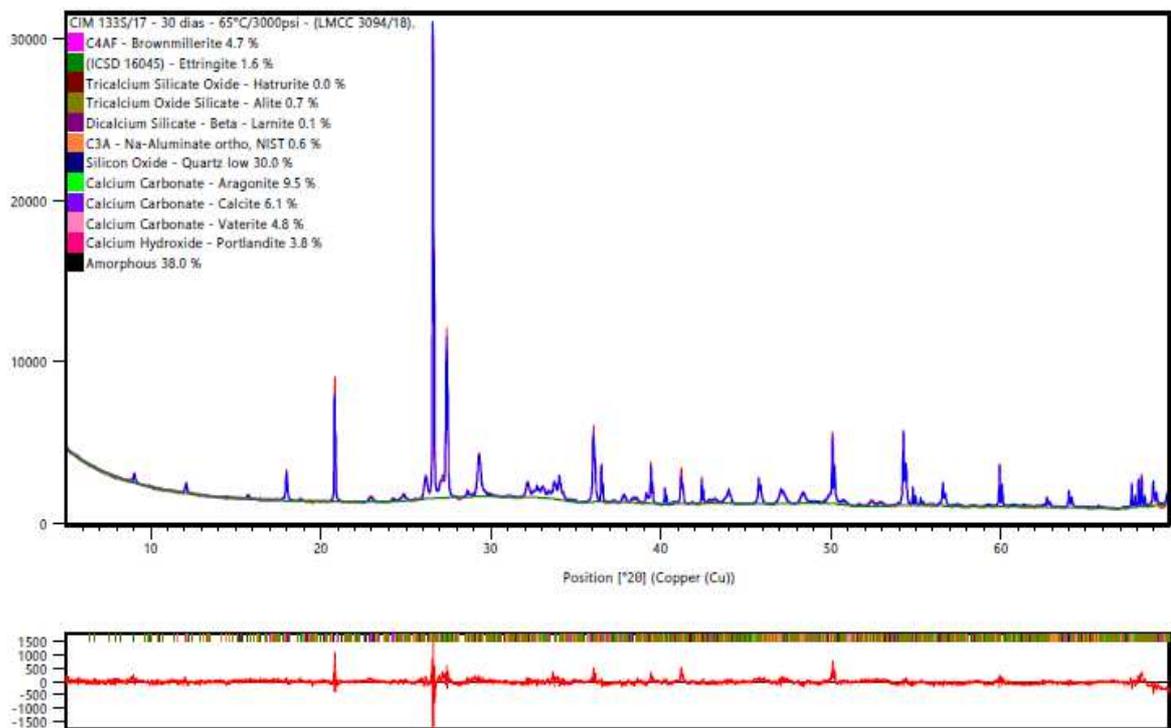


Figura 123: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 30 dias.

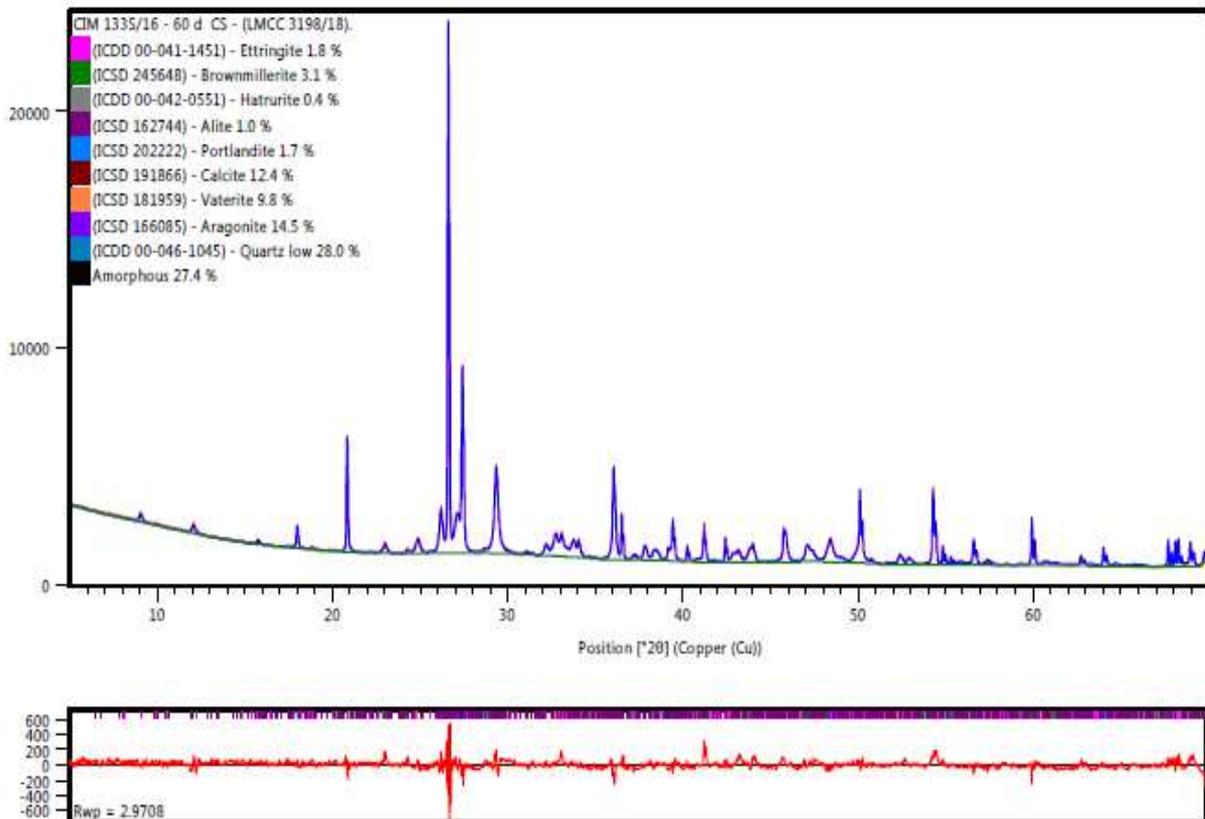


Figura 124: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 60 dias.

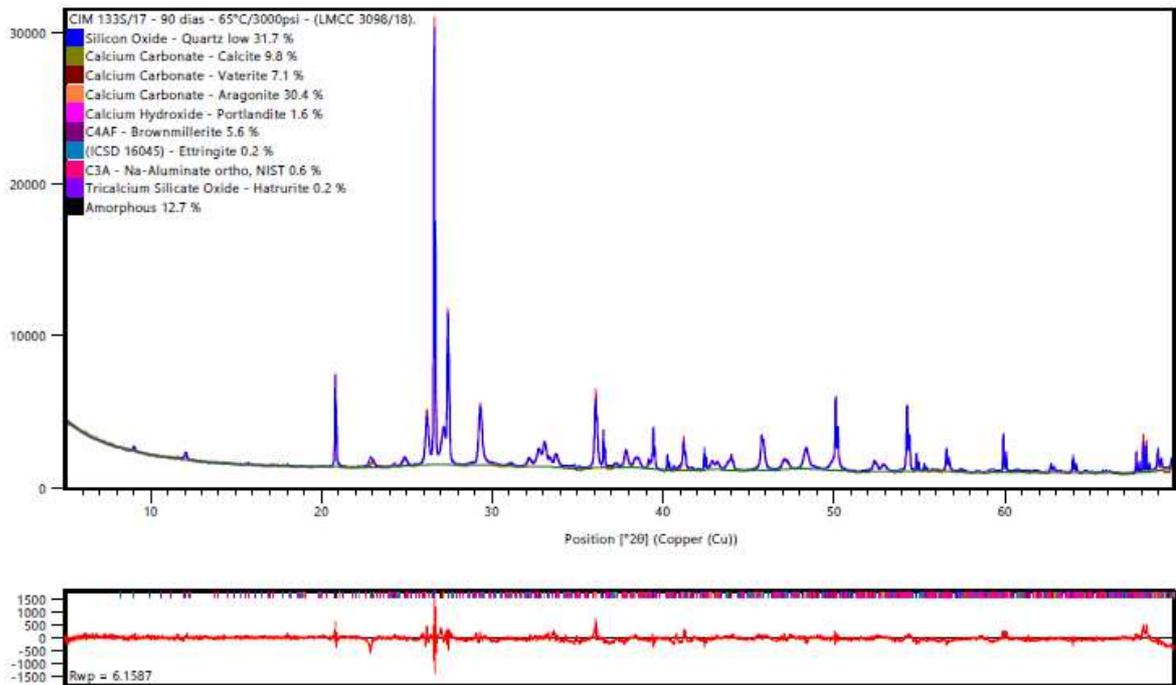


Figura 125: Difratoograma de raios-X da pasta PR+S 90 dias.