

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais, procedimentos e equipamentos utilizados neste trabalho, bem como as técnicas de caracterização realizadas nos corpos de prova de pasta de cimento após os ensaios de degradação na presença de CO₂. Este trabalho foi realizado no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - CEPAC da PUCRS.

4.1. Preparação dos Corpos de Prova

Para realização dos ensaios de degradação foram produzidos corpos de prova de pasta de cimento, sendo que a produção dos mesmos foi dividida em quatro etapas principais: preparação da pasta, moldagem, cura e ajuste dimensional.

4.1.1. Preparação da Pasta de Cimento

A preparação da pasta de cimento para realização dos ensaios de degradação por CO₂ foi realizada segundo procedimento estabelecido na norma API- especificação 10A do Instituto Americano do Petróleo (API 10A, 2002). Pela referida norma, a pasta deve ser produzida pela adição de cimento classe G em água, com uma relação água/cimento de 0,44, em um misturador adequado para promover uma melhor homogeneização e diminuir a incorporação de ar. Estabelece ainda que a adição do cimento no copo do misturador deve ser realizada em até 15 s a uma rotação de 4.000 rpm e após, mais 35 s para completar a mistura a 12.000 rpm.

Para cada ensaio de degradação, uma nova mistura de cimento classe G com água deionizada foi realizada. O cimento utilizado foi fabricado e fornecido pela empresa HOLCIM S/A, o qual atende a norma API – especificação 10A de 2002.

4.1.2. Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Após a preparação da pasta, esta foi vertida nos moldes em duas etapas, a primeira preenchendo metade dos moldes e realizando-se o adensamento manual com 10 golpes, e a segunda, completando o volume restante e realizando-se novo adensamento.

Foram utilizados moldes poliméricos (CPVC- policloreto de vinila clorado) para produzir os corpos de prova em um tamanho adequado para os ensaios de degradação, compressão e dureza. Um modelo dos moldes e um corpo de prova semi-acabado podem ser visualizados na Figura 4.1.

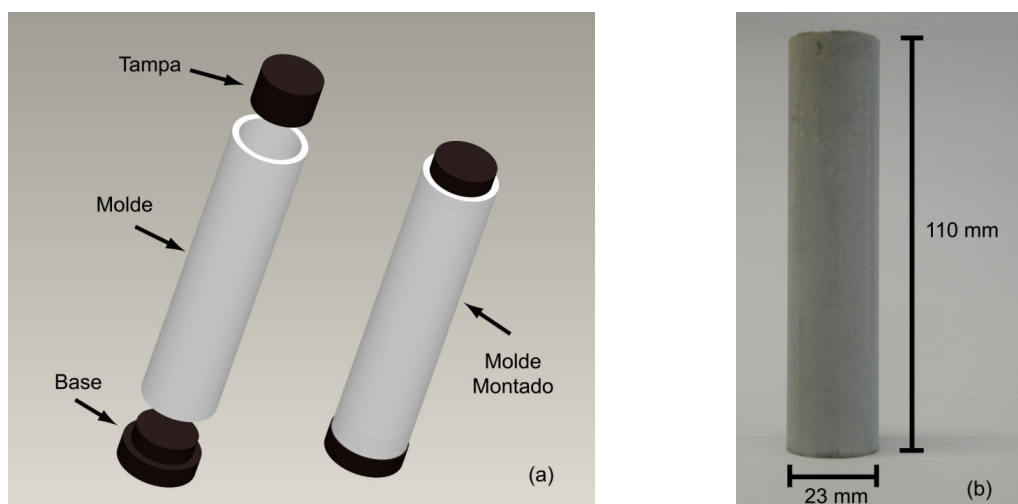


Figura 4.1. Modelo do molde (a) e corpo de prova semi-acabado (b).

Para a realização da cura da pasta de cimento, após o preenchimento, os moldes foram vedados, colocados em um vaso de pressão e completamente submersos em um banho de água a uma temperatura de 60 °C, sob pressão de nitrogênio (N₂) de 6 MPa durante um período de oito horas. A pressão utilizada no processo de cura foi limitada devido à infraestrutura disponível para injeção do N₂.

4.1.3. Ajuste Dimensional dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram produzidos com altura de 110 mm e diâmetro de 23 mm, os quais foram seccionados para atenderem a relação (altura x diâmetro) mínima de 2x1 para a realização dos ensaios de compressão. Na Figura 4.2 (a) podem ser visualizadas as regiões seccionadas e na Figura 4.2 (b) os corpos de prova com as dimensões finais e identificados, parte superior denominada de Topo (T) e parte inferior de Base (B).

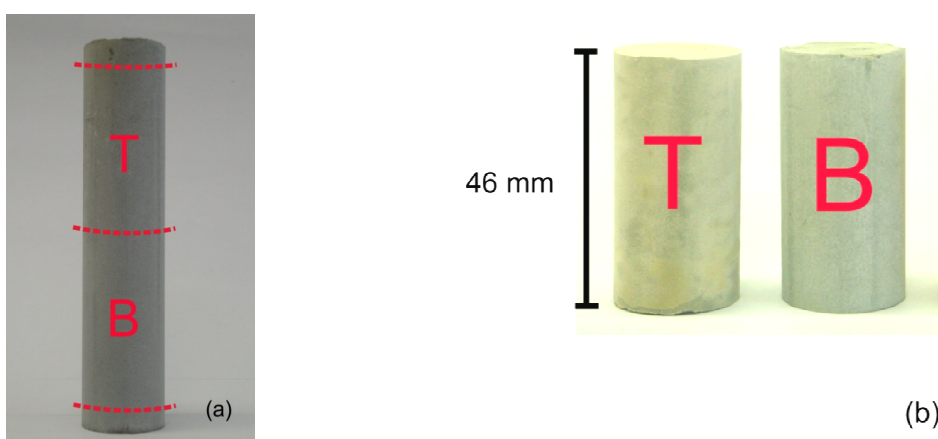


Figura 4.2. Regiões seccionadas (a) e corpos de prova finalizados (b).

Assim, as dimensões finais dos corpos de prova foram 46 mm e 23 mm de altura e diâmetro, respectivamente. Para a realização dos cortes foi utilizada uma serra com disco diamantado modelo *IsoMet Low Precision Saw* da marca *Buehler*, a qual pode ser visualizada na Figura 4.3.



Figura 4.3. Fotografia da serra de corte com disco diamantado.

A mesma serra também foi utilizada para seccionar as amostras para a caracterização de microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers, descritas posteriormente.

4.2. Ensaaios de Degradação

Os ensaios de degradação foram realizados sob pressão fixa de 15 MPa, pois segundo van der Meer (2005) a pressão de um poço varia conforme um gradiente de 10 MPa/km, condição esta que simula um poço de aproximadamente 1500 m de profundidade, nas temperaturas de 50 °C, 70 °C, 90 °C e 150 °C. Nestas condições de temperatura e pressão, o CO₂ encontra-se em estado supercrítico, favorecendo assim o armazenamento geológico de carbono. Os ensaios realizados a 50 °C e 90 °C tiveram duração de 7, 14, 21 e 56 dias para avaliar a cinética de degradação com o tempo. Os demais ensaios, conduzidos a 70 °C e 150 °C, tiveram duração de 21 dias, período comum entre alguns autores (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Kutchko *et al.*, 2007), todos em condições estáticas de confinamento, ou seja, não foram realizadas re-injeção de CO₂ ou renovação de fluido, pois em longo prazo, as condições estáticas são consideradas como as mais próximas das condições da exposição do cimento ao CO₂ na interface cimento/rocha (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007).

Salienta-se que acima de 110 °C, a pasta de cimento sofre alterações em seus produtos hidratados, conforme descrito no item 3.6.2, ocasionando o fenômeno conhecido como retrogressão térmica da pasta de cimento, sendo indicada a adição de sílica num teor de 35 % para neutralizar os efeitos de perda de resistência à compressão e aumento da permeabilidade da pasta. Contudo, optou-se pela manutenção da pasta de cimento pura (água e cimento) para todos os experimentos, evitando assim o acréscimo de outra variável ao sistema.

No vaso de pressão, dez corpos de prova foram dispostos em dois níveis diferentes e em seguida todo volume preenchido com água deionizada. Após um período de três horas de equilíbrio, metade do volume de água foi removida. A pressurização foi realizada à temperatura ambiente com CO₂ líquido de 99,9% de pureza, fornecido e certificado pela empresa *Air Products*, produzindo assim, dois

meios reacionais diferentes, água deionizada saturada com CO₂ supercrítico (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC), cada um com cinco corpos de prova. A Figura 4.4 mostra a distribuição dos corpos de prova no interior do vaso de pressão para cada ensaio de degradação.

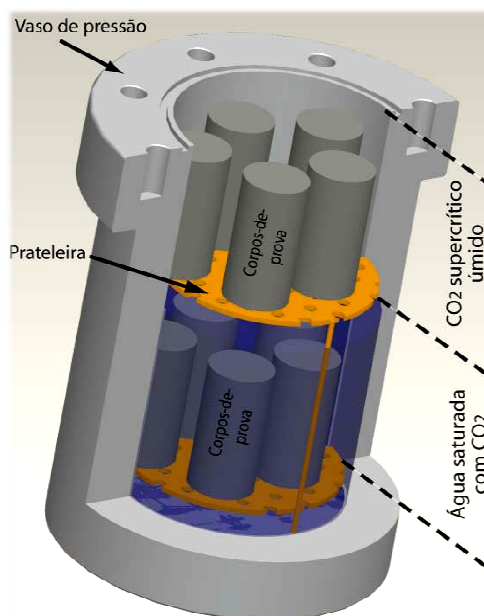


Figura 4.4. Distribuição dos corpos de prova no interior do vaso de pressão.

Foram realizados ao todo 14 ensaios de degradação, como apresentado na Tabela 4.1. Para cada experimento, foram produzidos 14 corpos de prova, sendo dez submetidos aos ensaios de degradação e quatro para o ensaio de compressão final (não reagidos). Ressalta-se que para os ensaios de degradação com duração de 21 dias foram feitas réplicas com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade nos resultados em termos de perfil e profundidade de degradação. No total foram moldados 196 corpos de prova.

Tabela 4.1. Quantidade de ensaios de degradação realizados para as diferentes condições avaliadas.

Temperatura \ Tempo	Temperatura			
	50 °C	70 °C	90 °C	150 °C
7 dias	1	--	1	--
14 dias	1	--	1	--
21 dias	2	2	2	2
56 dias	1	--	1	--

4.3. Caracterização dos Corpos de Prova

O nível de degradação e as alterações estruturais foram avaliados por meio de: medida de alteração do pH da água utilizada antes e após os experimentos; caracterização microestrutural pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e difração de Raios-X (DRX); alterações das propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de medidas de microdureza Vickers e por ensaios de resistência à compressão.

As técnicas de microscopia e microdureza foram realizadas nas seções transversais centrais dos corpos de prova, as técnicas de difração de Raios-X e TGA em amostras retiradas da região quimicamente alterada dos corpos de prova, núcleo das amostras expostas aos ensaios conduzidos à 150 °C e em amostras de cimento não reagido. Na Figura 4.5 (a) e na Figura 4.5 (b) podem ser observadas estas regiões destacadas.

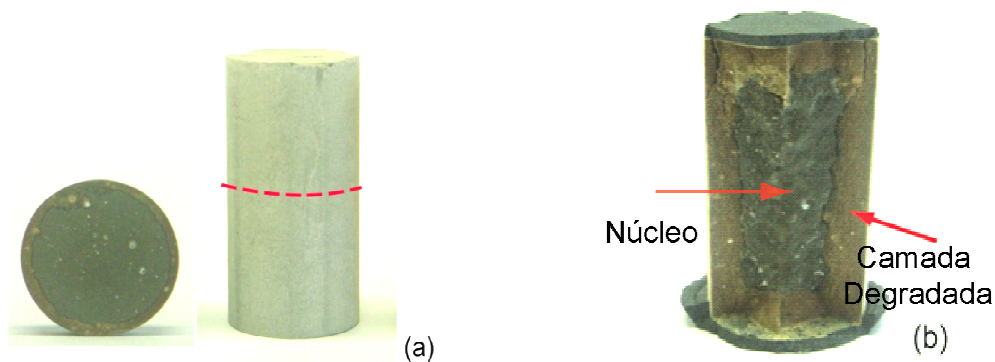


Figura 4.5. Regiões nas quais foram empregadas as técnicas de caracterização, (a) MEV e Microdureza Vickers e (b) DRX e TGA.

Nas amostras submetidas ao corte, posteriormente foi realizado lixamento e polimento. O lixamento foi responsável pela remoção das imperfeições geradas durante o corte, sendo executado com água corrente e lixas de carbeto de silício de granulometria 320, 400 e 600 e 1200, girando em 90° o corpo de prova a cada troca de lixa. Após foi realizado o polimento, o qual foi responsável pela eliminação dos danos causados nas operações de lixamento. Este procedimento foi efetuado

manualmente com o uso de pasta de diamante com granulometria de 0,25 μm e água deionizada em uma politriz rotativa.

As amostras submetidas às técnicas TGA e DRX, foram raspadas com auxílio de espátula, seguido de maceração e por fim, passadas em peneiras de aço inoxidável com abertura igual a 0,150 mm (*mesh* 100).

4.3.1. Medidas de pH

A variação do pH medida na solução utilizada nos experimentos pode indicar a ocorrência da dissolução de componentes da pasta de cimento, bem como do CO_2 na água. A dissolução destes componentes tende a elevar o pH, já a dissolução do CO_2 tende a diminuí-lo por meio da formação de ácido carbônico. Assim, o pH da água foi medido em três momentos distintos, que são: antes da realização de cada experimento, obtendo-se o valor inicial; após o contato com o cimento, com o sistema em equilíbrio após três horas; e ao final dos experimentos de degradação.

Foi utilizado um pHmetro da marca *Digimed* modelo *DM-22*, sendo calibrado a cada medida, as quais foram realizadas a temperatura e pressão ambiente. Estes ensaios foram realizados no laboratório do CEPAC.

Devido a condição de pressão elevada, não foi possível a realização da medida do pH *in situ*. Em função disso, o pH foi calculado pelo modelo termodinâmico de Duan (2010), baseado nas equações de estado, para um sistema ternário $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$, considerando o sistema saturado com carbonato de cálcio, principal produto de degradação do cimento, para uma faixa de temperatura de 50 °C a 200 °C sob pressão de 15 MPa . Neste modelo é possível selecionar um sistema binário ($\text{H}_2\text{O-CO}_2$), ternário ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$) ou quaternário ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3\text{-NaCl}$), temperatura de 0 a 250 °C e pressão de 1 MPa a 100 MPa.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação e identificação das diferentes fases do cimento e caracterização das principais mudanças microestruturais decorrentes da exposição ao CO_2 , bem

como a profundidade da zona alterada quimicamente (camada carbonatada e bicarbonatada) foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio da Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersa (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*). As amostras sofreram processo de recobrimento por deposição de íons metálicos com uma mistura de 0,6 Au/ 0,4 Pd. O equipamento empregado nestas análises foi o microscópio eletrônico, da marca *Philips*, modelo *XL 30* do Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM).

4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de Raios-X foi utilizada para identificar as principais fases cristalinas da pasta de cimento, bem como os produtos formados a partir do processo de degradação na presença de CO₂ supercrítico, estabelecendo a referência entre a temperatura do ensaio de degradação e os produtos formados. As análises foram feitas em amostras de cimento não reagido, núcleo não reagido dos ensaios conduzidos a 150 °C e em amostras retiradas da camada quimicamente modificada, procurando identificar quais os principais componentes consumidos e gerados durante o processo de degradação.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de marca *BRUKER-AXS-SIEMENS*, Modelo *D5000*, ano 1992, com goniômetro θ - θ , com radiação K α em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 s para 0,02° de degrau do goniômetro de 2° a 72° 2 θ , respectivamente. O software utilizado para identificação das amostras foi o *EVA DiffracPlus® Siemens-Bruker-Axs*, Versão 11.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X da UFRGS.

4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram utilizadas de forma complementar à técnica de DRX, pois segundo Suryavanshi *et al.* (1996), quando

aplicadas em conjunto, fornecem dados consistentes referentes à composição química de materiais a base de cimento Portland.

As perdas de massa ao longo da faixa de temperatura de decomposição da amostra podem ser associadas com os produtos hidratados da pasta de cimento, tais como silicato de cálcio hidratado e portlandita, bem como os produtos formados durante o processo de degradação em meio rico de CO_2 , como carbonato de cálcio (CaCO_3).

As análises de TGA foram realizadas com o equipamento *Universal SDTQ 600 TA Instruments*, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS. Amostras em pó (2 a 10 mg) das camadas modificadas quimicamente, dos núcleos dos corpos de prova expostos aos ensaios a 150 °C e da pasta de cimento não reagido foram submetidas a variação térmica, da temperatura ambiente até 1.000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N_2 e usando porta amostra de platina.

4.3.5. Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para avaliar a dureza do núcleo inalterado e camada carbonatada formada devido a presença de CO_2 no meio.

A variação de dureza fornece um indicativo da quantidade de cálcio presente em cada zona, servindo como parâmetro para identificação da região de precipitação de carbonato de cálcio.

Os ensaios foram realizados em um microdurômetro modelo *HMV-2T* da marca *Shimadzu*, o qual pode ser visualizado na Figura 4.6. As medidas consistiram na aplicação de uma carga de 100 g durante um período de 15 segundos, sendo que, para cada região (núcleo e camada carbonatada) foram realizadas 20 medidas de dureza. Estes ensaios foram realizados no laboratório do CEPAC.

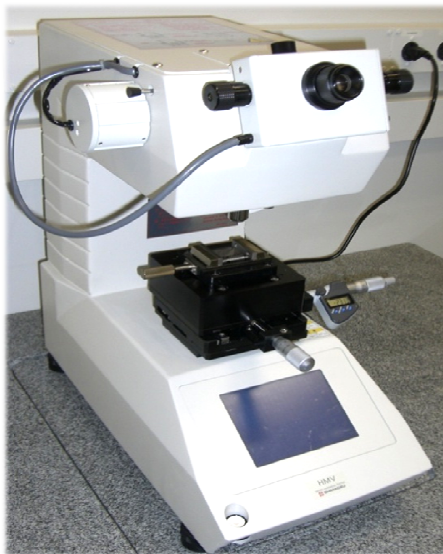


Figura 4.6. Microdurômetro empregado nos ensaios de microdureza Vickers.

4.3.6. Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados com uma máquina de ensaios universal (tração e compressão) da marca *EMIC*, modelo *PC200I* no Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia da PUCRS. Nos ensaios foram utilizados no mínimo três corpos de prova, totalizando para cada experimento dez corpos de prova, todos pertencentes ao mesmo lote de moldagem. Os três ensaios foram realizados ao término de cada experimento de degradação, sendo um com corpos de prova que não sofreram degradação e ficaram reservados em um recipiente com água, e os outros com as amostras dos dois diferentes meios (CO_2 supercrítico úmido e água saturada com CO_2). Este procedimento visou avaliar a variação de resistência à compressão em corpos de prova de mesma idade por comparação direta de resultados entre os reagidos e não reagidos.

Na Figura 4.7 pode ser visualizada a máquina utilizada nos ensaios e, em destaque, um corpo de prova posicionado.



Figura 4.7. Máquina utilizada nos ensaios de resistência à compressão.

4.3.7. Medida da Profundidade de Camada Alterada Quimicamente

A profundidade de camada carbonatada também foi medida com o auxílio do software *IMAGE J*. Através da fotografia de uma seção transversal dos corpos de prova juntamente com uma escala de referência (Figura 4.8) foi possível fazer o levantamento da profundidade da zona alterada. Para cada seção foram realizadas 20 medidas e o resultado apresentado na forma de média e desvio padrão.

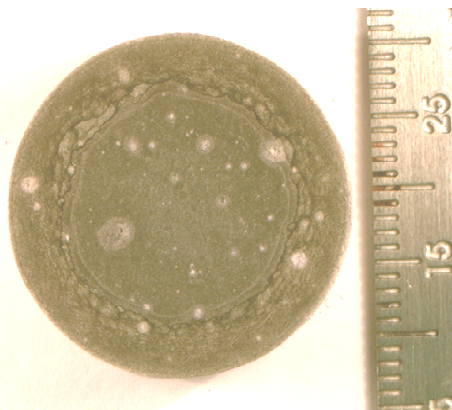


Figura 4.8. Fotografia da seção transversal de um corpo de prova submetido aos ensaios de degradação (21 dias, 90 °C e 15 MPa em água saturada com CO₂).