

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Anderson Viana Neves**

**Desempenho Mecânico e Reológico de Pastas de  
Cimentação com Inclusão de Fibras de PVA em Condições  
Extremas**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Flávio de Andrade Silva  
Co-orientador: Victor Nogueira Lima

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2025



**Anderson Viana Neves**

**Desempenho Mecânico e Reológico de Pastas de  
Cimentação com Inclusão de Fibras de PVA em Condições  
Extremas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Flávio de Andrade Silva**

Orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

**Victor Nogueira Lima**

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Energia e Petróleo - Universidade de Stavanger - UiS

**Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Lourdes Maria Silva de Souza**

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

**Prof. Oscar Aurélio Mendoza Reales**

UFRJ – UFRJ

**Prof. Antônio Acácio de Melo Neto**

UFPE – PE

Rio de Janeiro, 21 de Fevereiro de 2025

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

### **Anderson Viana Neves**

Graduou-se em Desenho Industrial pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, em julho de 2011. Obteve o título de mestre em Metrologia na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em março de 2013. Atua na área de Metrologia, Mecânica das Rochas e Engenharia Civil.

### Ficha Catalográfica

Neves, Anderson Viana

Desempenho mecânico e reológico de pastas de cimentação com inclusão de fibras de PVA em condições extremas / Anderson Viana Neves ; orientador: Flávio de Andrade Silva ; co-orientador: Victor Nogueira Lima. – 2025.

224 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2025.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Civil e Ambiental - Teses. 2. Pasta de cimento Classe G. 3. Fibras de PVA. 4. Degradação por H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. 5. Triaxial. 6. Autoclave. I. Silva, Flávio de Andrade. II. Lima, Victor Nogueira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. IV. Título.

CDD:624

À minha mãe Maria Luci, ao meu falecido  
pai Valmir, à minha irmã Luciana, à  
minha esposa Karina.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por me guiar, dar forças e me fazer aprender que tudo acontece no seu devido tempo.

À minha mãe Maria Luci.

À minha esposa, Karina, por ser meu alicerce, minha incentivadora, me aconselhando e me apoiando sempre.

Ao meu pai Valmir Neves Ramos (*in memoriam*).

Ao meu orientador Flávio Silva, pelos conselhos e aprendizado durante esta caminhada. Pela confiança e abertura de oportunidade.

Ao meu co-orientador e amigo Victor Nogueira, por todo o suporte, apoio, companheirismo, ensinamentos, confiança depositada em mim e parceria durante o doutorado.

Ao professor Vargas, pela honra de poder desfrutar dos seus conhecimentos e pelas contribuições no laboratório de Mecânica de Rochas.

Ao grupo de pesquisa Geonálise, em especial ao pessoal do laboratório que foi fundamental para que este trabalho fosse realizado: Alexandr, Bruno Pires, Bruno Viana, Sueli e Tagore Ostape.

Aos técnicos do Laboratório de Estruturas e Materiais da PUC-Rio: Euclides, Jhansen, José Nilson, Marques e Rogério.

Ao Bruno Pires, por toda ajuda, amizade, ensinamentos e parceria durante o doutorado.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio.

A todas as outras pessoas que participaram direta e indiretamente da minha caminhada nesta fase.

Ao grupo de pesquisa GReo/PUC-Rio, em especial as pessoas do professor Paulo Roberto de Souza Mendes que abriu as portas do laboratório e me apoiou nesta pesquisa, as pesquisadoras Eliana Marin e Priscila R. Vargas tanto na utilização dos reômetros quanto do MEV e pelas trocas de conhecimento.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, nas pessoas do professor Roberto de Avillez e da pesquisadora Sonia pela realização dos ensaios de DRX. Ao professor Sidinei e ao técnico Marcos pela utilização do microtomógrafo.

Às empresas Lafarge Holcim, Kuraray e BASF pelo fornecimento dos materiais utilizados na pesquisa.

À PUC-Rio pela oportunidade de cursar o Doutorado nesta instituição que tanto admiro e trabalho.

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

## Resumo

Neves, Anderson Viana; Silva, Flávio de Andrade (Orientador); Lima, Victor Nogueira (Coorientador). **Desempenho Mecânico e Reológico de Pastas de Cimentação com Inclusão de Fibras de PVA em Condições Extremas**. Rio de Janeiro, 2025. 224 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como principais objetivos investigar a durabilidade de pastas de cimento Classe G expostas a ambientes severos encontrados em poços de petróleo (salmoura saturada com  $H_2S$  e  $CO_2$ ). Além disso, avaliar o potencial da adição de fibras de PVA para potencializar as propriedades mecânicas e reológicas dessas pastas, especialmente em operações de abandono de poços. Para atingir esses objetivos, foram realizadas as seguintes caracterizações e ensaios: caracterização física da porosidade, permeabilidade e microtomografia computadorizada; caracterização química por difração de raio-X e medição do pH das soluções de exposição; ensaios mecânicos não confinados e confinados; e caracterização reológica para determinação da curva de escoamento e imiscibilidade entre os fluidos na presença das fibras. Os resultados obtidos demonstraram que a exposição da matriz de cimento aos ambientes de degradação durante três meses resultou em uma perda significativa da resistência mecânica, com reduções de aproximadamente 36% e 45% nos ensaios não confinados para os ambientes com  $CO_2$  e  $H_2S$ , respectivamente. Nos ensaios confinados, observou-se a redução da resistência mecânica com confinamento utilizando pressões de 10 e 20 MPa e aumento da resistência com confinamento de 40 MPa em ambos os ambientes de exposição. A avaliação da adição de fibras de PVA em pastas em estado fresco, quando endurecidas e expostas ao ambiente ácido, revelou um incremento da resistência média das pastas, independentemente da condição de confinamento. O ambiente com salmoura saturada com  $H_2S$  mostrou-se mais agressivo às fibras e à matriz de cimento. As fibras de PVA apresentaram um papel importante nas primeiras idades da pasta de cimento exposta ao ambiente com salmoura saturada com  $CO_2$ , contribuindo para o ganho de ductilidade do material sob confinamento.

Contudo, após seis meses de exposição, as fibras de PVA sofreram degradação, comprometendo sua função estrutural na matriz. No contexto de abandono de poços, a incorporação de fibras de PVA à pasta de cimento fresca demonstrou efetividade na modificação das propriedades reológicas da matriz cimentícia. Os ensaios reológicos revelaram que a adição das fibras modificou positivamente a viscosidade e a tensão de escoamento tanto da pasta de cimento quanto do fluido simulador utilizado (Carbopol), resultando na estabilização destas fases sobre os fluidos simuladores de perfuração em experimentos com duto vertical. Este comportamento de estabilização sugere a garantia da integridade do plugue de abandono, prevenindo a migração de fluidos de formação. A fração volumétrica das fibras de PVA influenciou diretamente a viscosidade e, principalmente, o limite de escoamento da pasta de cimento.

## **Palavras-chave**

Pasta de cimento Classe G; fibras de PVA; degradação por H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>; triaxial, autoclave, elevada pressão e temperatura.

## Abstract

Neves, Anderson Viana; Silva, Flávio de Andrade (Advisor); Lima, Victor Nogueira (Co-advisor). **Mechanical and Rheological Performance of Cement Slurries with PVA Fiber Inclusion Under Extreme Conditions.** Rio de Janeiro, 2025. 224 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aimed to investigate the durability of Class G cement pastes exposed to severe environments found in oil wells (brine saturated with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>). Furthermore, to evaluate the potential of adding PVA fibers to enhance the mechanical and rheological properties of these pastes, especially in well abandonment operations. To achieve these objectives, the following characterizations and tests were performed: physical characterization of porosity, permeability, and computed microtomography; chemical characterization using X-ray diffraction and measurement of the pH of the exposure solutions; unconfined and confined mechanical tests; and rheological characterization to determine the flow curve and immiscibility between fluids in the vertical duct in the presence of the fibers.

The results obtained demonstrated that the exposure of the cement matrix to the degradation environments for three months resulted in a significant loss of mechanical strength, with reductions of approximately 36% and 45% in unconfined tests for the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S environments, respectively. In confined tests, a reduction in strength was observed with confinement of 10 and 20 MPa; however, a gain in strength was observed in both exposure environments when the confining pressure reached 40 MPa. The evaluation of PVA fiber addition in fresh state pastes, after hardened and exposed to an acidic environment revealed an increase in the average strength of the pastes, regardless of the confinement condition. The environment with H<sub>2</sub>S-saturated brine proved to be more aggressive to both the fibers and the cement matrix. PVA fibers played an important role in the early ages of the cement paste exposed to the CO<sub>2</sub>-saturated brine environment, contributing to the gain in material ductility under confinement. However, in the case of samples subjected to

six months of exposure, the PVA fibers underwent a degradation process, compromising their structural function within the matrix. In the specific context of well abandonment operations, the incorporation of PVA fibers into the fresh cement paste demonstrated effectiveness in modifying the rheological properties of the cementitious matrix. The rheological tests revealed that the addition of the fibers positively modified the viscosity and yield stress of both the cement paste and the simulator fluid used (Carbopol), resulting in the stabilization of these phases over the drilling simulator fluids in vertical duct experiments. This stabilization behavior suggests the assurance of the abandonment plug integrity, preventing the migration of formation fluids. The volumetric fraction of PVA fibers directly influenced the viscosity and, mainly, the yield stress of the cement paste.

## **Keywords**

Class G cement; PVA Fibers; H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> degradation; triaxial; cure chamber; high Pressure and temperature.

## Sumário

Agradecimentos .....	5
Resumo .....	7
Abstract .....	9
Lista de Figuras .....	14
Lista de Tabelas .....	23
Lista de Símbolos e Abreviações .....	25
1 Introdução .....	27
1.1 Motivação .....	29
1.2 Objetivos .....	30
1.3 Justificativa .....	30
1.4 Estrutura da tese .....	31
2 Revisão Bibliográfica .....	33
2.1 Cimentação de poços de petróleo .....	33
2.2 Tipos de cimentação de poços de petróleo .....	35
2.3 Comportamento mecânico de pastas de cimentação .....	36
2.4 Integridade da pasta de cimentação de poços sob a ação de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S .....	46
2.5 Integridade da pasta de cimentação de poços com adição de fibras .....	55
2.6 Reologia da pasta de cimentação de poços com adição de fibras de PVA .....	60
3 Metodologia Geral da tese .....	64
4 Comportamento mecânico triaxial de pastas de cimento classe G curadas em alta pressão e temperatura (HPHT) expostas a H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> .....	66
4.1 Introdução .....	66
4.2 Pasta de cimento .....	71

4.2.1	Processo de mistura da pasta de referência.....	72
4.2.2	Pasta de cimento com a inclusão de fibras de PVA.....	74
4.3	Processo de moldagem	76
4.4	Metodologia	76
4.5	Caracterização inicial	80
4.5.1	Porosidade.....	81
4.5.2	Microtomografia computadorizada de raio-X .....	82
4.5.3	Medição do pH das soluções .....	86
4.5.4	Ensaio mecânicos .....	88
4.5.5	Difração de raio-X (DRX) .....	91
4.6	Resultados e discussões	92
4.6.1	Resistência à compressão simples (UCS).....	92
4.6.2	Resistências à compressão triaxial.....	95
4.6.3	Difração de raio-X (DRX) .....	98
4.7	Conclusões	106
5	Comportamento mecânico triaxial de pastas de cimento classe G reforçadas com fibra de PVA curadas em alta pressão e temperatura (HPHT) expostas a H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> .....	108
5.1	Introdução	108
5.2	Metodologia	112
5.3	Caracterização inicial	117
5.3.1	Porosidade e permeabilidade .....	117
5.3.2	Medição do pH das soluções .....	117
5.3.3	Ensaio mecânicos .....	118
5.3.4	Compressão simples .....	119
5.3.5	Compressão triaxial .....	119
5.3.6	Ensaio de Flexão .....	120
5.3.7	Difração de raio-X (DRX) .....	121
5.3.8	Microscópio Eletrônico por Varredura - MEV .....	122
5.4	Resultados e discussões	122
5.4.1	Porosidade e permeabilidade .....	122
5.4.2	Resistências à compressão simples (UCS) .....	123
5.4.3	Resistências à compressão triaxial.....	125
5.4.4	Resistências à flexão .....	131
5.4.5	Difração de raio-X .....	135

5.4.6	MEV/EDS.....	142
5.5	Conclusões	148
6	Influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas de pastas de cimento classe G para tamponamento de poços de petróleo abandonados.....	150
6.1	Introdução	150
6.2	Programa experimental	155
6.2.1	Materiais e mistura.....	155
6.3	Caracterização da pasta de cimento	158
6.4	Simulação da pasta de cimento	160
6.4.1	Inclusão de fibras de PVA.....	162
6.4.2	Protocolo de mistura das fibras de PVA no carbopol.....	163
6.4.3	Definição do protocolo de mistura das fibras de PVA.....	168
6.5	Duto Vertical	169
6.6	Resultados e discussões	171
6.6.1	Caracterização da pasta de cimento.....	171
6.7	Simulação da pasta de cimento	174
6.8	Inclusão de fibras de PVA	180
6.9	Duto vertical	195
6.10	Conclusões	202
7	Conclusões e sugestões para futuros trabalhos .....	203
7.1	Conclusões	203
7.2	Sugestões para futuros trabalhos	205
8	Referências bibliográficas .....	207

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do progresso da cimentação primária (adaptado de Simpson, 2017).	35
Figura 2.2 - Representação esquemática da zona de falha da cimentação.	36
Figura 2.3 Representação da seção transversal de um poço de petróleo.	37
Figura 2.4 Representação das tensões radiais e transversais em um poço de petróleo.	38
Figura 2.5 Representação da tensão tangencial em função do raio do poço após 01 (um) minuto (Nelson, 1990).	40
Figura 2.6 Corpos de prova ensaiados por compressão triaxial em diferentes pressões confinantes (Sakai et al., 2016).	43
Figura 2.7 Imagens de MEV retiradas em diferentes estágios de ensaio do HCP (Sakai et al., 2016).	44
Figura 2.8 Montagem, conjunto das peças, vistas do aparato e secções de compressão e tração da célula triaxial (Jimenez et al., 2019).	45
Figura 2.9 Injeção de CO <sub>2</sub> para recuperação de óleo residual: (a) - Esquema simplificado do método de injeção contínua de CO <sub>2</sub> (b) - Esquema simplificado do método de injeção de óleo para o poço produtor (da Silva Filho, 2016).	46
Figura 2.10 – Degradação visual do cimento sob a ação da temperatura envelhecido em pressão de 414 bar (6000 psi): (a) CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> dissolvido em solução salina (salmoura); (b) CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> dissolvido em solução salina (salmoura) (Omosebi et al., 2017b).	48
Figura 2.11 - Relação da composição do gás CO <sub>2</sub> a 221°C (430°F) e 414 bar (6000 psi) às propriedades mecânicas, porosidade e permeabilidade (Omosebi et al., 2017a).	49
Figura 2.12 - Degradação visual: (a) cimento Classe G; (b) cimento Classe H após a exposição do CO <sub>2</sub> dissolvido em solução salina (Omosebi et al., 2017a).	51
Figura 2.13 - Efeito da degradação do CO <sub>2</sub> na resistência à compressão, porosidade e permeabilidade do: (a) cimento Classe G; (b) cimento Classe (H) (Omosebi et al., 2016).	52

Figura 2.14 - Potenciais vias de vazamento em um poço de petróleo. (a) interface bainha de cimento e revestimento; (b) interface tampão de cimento e revestimento; (c) fissura no revestimento; (d) permeabilidade na bainha de cimento; (e) fratura na bainha de cimento; (f) interface rocha x bainha de cimento adaptado (Celia et al., 2005).	56
Figura 2.15 - Danos gerados quando ocorre ruptura da bainha de cimento: (a) fraturas; (b) deformação plástica; (c) descolamento na interface rocha/pasta; e (d) descolamento na interface pasta/revestimento, adaptado (Ramanathan, 2014).	59
Figura 4.1 Misturador da marca Chandler Ametek, modelo 3260, e materiais utilizados no processo de mistura das pastas de cimento de referência.	74
Figura 4.2 Materiais e equipamento utilizados no processo de mistura da pasta com a inclusão de fibras. (a) Misturador da marca Chandler Ametek, modelo 3260 e materiais utilizados no processo de mistura das pastas de cimento; (b) Fibras de PVA.	75
Figura 4.3 Esquema ilustrativo da autoclave do INT no Laboratório de Corrosão Sob Tensão por H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e Corrosividade - LAH2S utilizado para exposição das amostras.	77
Figura 4.4 Disposição das amostras dentro da autoclave.	78
Figura 4.5 Amostras coletadas após o período de exposição na autoclave. (a) Solução coletada para análise química; (b) Cristais de sal depositados na superfície da amostra para análise de difração por raio-X (DRX).	79
Figura 4.6 fluxograma do programa experimental.	80
Figura 4.7 Integridade dos corpos de prova tomografados expostos a salmoura saturada com H <sub>2</sub> S. (a) Fatia da amostra selecionada antes da exposição; (b) Fatia da amostra após a exposição; (c) Imagem segmentada antes da exposição; (d) Imagem segmentada após a exposição.	84
Figura 4.8 Integridade dos corpos de prova tomografados expostos a salmoura saturada com CO <sub>2</sub> . (a) Fatia da amostra selecionada antes da exposição; (b) Fatia da amostra após a exposição; (c) Imagem segmentada antes da exposição; (d) Imagem segmentada após a exposição.	85
Figura 4.9 Porosidade medida por intrusão de mercúrio (Lima et al., 2022).	86
Figura 4.10 Coloração da amostra coletada para medição do pH após o período de exposição em salmoura saturada com H <sub>2</sub> S.	87

Figura 4.11 Coloração da amostra coletada para medição do pH após o período de exposição em salmoura saturada com CO <sub>2</sub> .	88
Figura 4.12 Equipamento utilizado para os ensaios de compressão uniaxial e triaxial, MTS modelo 815.	89
Figura 4.13 Preparação das amostras. (a) Amostra em preparação; (b) O'ring de vedação; (c) Fita de autofusão; e) Corrente extensométrica; (e) Extensômetro axial; (f) Membrana termorretrátil.	90
Figura 4.14 Descrição das amostras coletadas para análise de difração por raio-X.	91
Figura 4.15 Medições de ensaio de compressão não confinada para os três grupos de corpos de prova ensaiados após 3 meses de exposição: (a) Tensão axial em função da deformação axial; (b) Deformação volumétrica em função da deformação axial.	93
Figura 4.16 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão simples.	94
Figura 4.17 Gráficos de tensão versus deformação das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.	95
Figura 4.18 Gráficos da deformação volumétrica versus a deformação axial das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.	97
Figura 4.19 Gráfico de tensão versus deformação das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.	98
Figura 4.20 Difração de raios-X mostrando a identificação dos picos das fases de cimento para amostras com diferentes condições de exposição após 3 meses na câmara de cura (azul – referência; vermelho – superfície externa; verde – área afetada; azul claro – área não afetada). (a) Amostras expostas a H <sub>2</sub> S + salmoura; (b) Amostras expostas a CO <sub>2</sub> + salmoura.	100
Figura 4.21 Descrição das amostras coletadas para análises de DRX.	102
Figura 4.22 Caracterização visual após o período de 3 meses de exposição. (a) Amostras expostas a H <sub>2</sub> S + salmoura; (b) Amostras expostas ao CO <sub>2</sub> + salmoura.	105
Figura 5.1 Autoclave do laboratório LAH2S do INT.	115
Figura 5.2 Posicionamento das amostras dentro da autoclave e descrição da categorização das amostras para os tipos de ensaios mecânicos.	115
Figura 5.3 Coleta e medição do pH da solução após o período de exposição.	116

Figura 5.4 Descrição das áreas coletadas das amostras para análise de difração de raio-X.	116
Figura 5.5 Amostras das soluções coletadas após período de 3 e 6 meses de exposição e medição do pH. (a) Salmoura saturada com H <sub>2</sub> S após 3 meses; (b) Salmoura saturada com CO <sub>2</sub> após 3 meses; (C) Salmoura saturada com CO <sub>2</sub> após 6 meses.	118
Figura 5.6 (a) Máquina triaxial MTS modelo 815 testing usada para os ensaios de compressão não-confinada e confinada; (b) Amostra em preparação para ensaio; (c) Membrana termoretrátil (I); Extensômetro axial (II); Extensômetro circunferencial (III).	119
Figura 5.7 Configuração do teste de flexão de três pontos das amostras com fibras de PVA após 6 meses de exposição.	121
Figura 5.8 Resultados dos ensaios de compressão simples das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para as três condições de exposições: (azul) condição de referência; (vermelho) Salmoura+H <sub>2</sub> S; (verde) Salmoura+CO <sub>2</sub> .	124
Figura 5.9 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão simples após 3 meses de exposição na câmara de cura.	125
Figura 5.10 Gráficos de tensão x deformação das amostras das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição: (azul) condição de referência, (vermelho) Salmoura+H <sub>2</sub> S, (verde) Salmoura+CO <sub>2</sub> sob diferentes pressões de confinamento. (a) confinante de 10 MPa, (b) confinante de 20 MPa, (c) confinante de 40 MPa.	126
Figura 5.11 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão triaxial expostos a salmoura saturada com gás H <sub>2</sub> S.	127
Figura 5.12 Gráficos de deformação volumétrica x deformação axial dos corpos de prova ensaiados por compressão triaxial das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição: para cada condição de exposição: (azul) condição de referência, (vermelho) Salmoura+H <sub>2</sub> S, (verde) Salmoura+CO <sub>2</sub> sob diferentes pressões de confinamento. (a) confinante de 10 MPa, (b) confinante de 20 MPa, (c) confinante de 40 MPa.	129
Figura 5.13 Gráficos de pressão confinante x deformação volumétrica das amostras das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição.	130

- Figura 5.14 Gráficos de todas as amostras das amostras com fibras de PVA após 6 meses de exposição para cada condição de exposição do ensaio de flexão. 131
- Figura 5.15 Gráficos do ensaio de flexão das amostras para cada condição de exposição. Comparação ampliada entre a amostra de referência e as amostras após o período de exposição. 132
- Figura 5.16 Imagens de microscopia óptica das fibras de PVA em diferentes períodos de exposição: (a) Imagem de microscópio óptico da matriz sem ataque, (b) Imagem de microscópio óptico após 3 meses de exposição, (c) Imagem de microscópio óptico após 6 meses de exposição. 134
- Figura 5.17 Fotografia da seção transversal rompida de uma das amostras após o ensaio de flexão ensaiada após seis meses de exposição das fibras de PVA em salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. 134
- Figura 5.18 Resposta da difração de raios-X mostrando a identificação do pico das fases da pasta de cimento após 6 meses de exposição para cada condição de exposição (azul – referência; vermelho – salmouras saturada com H<sub>2</sub>S; verde – salmouras saturada com CO<sub>2</sub>). 137
- Figura 5.19 Caracterização visual depois do período de exposição por três meses de cada um dos grupos analisados. (a) Amostras expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S; (b) Amostras expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. 139
- Figura 5.20 Difração de raios-X dos picos das fases de cimento das amostras após 6 meses de exposição à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. 140
- Figura 5.21 Caracterização visual das amostras após o período de exposição de seis meses. (a) Amostras antes da exposição; (b) Amostras após a exposição. 141
- Figura 5.22 Imagens de MEV das pastas de cimento reforçadas com fibra após o período de exposição de 3 meses à salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S. (a) Fibras de PVA aderidas à matriz da pasta de cimento, (b) Fibra de PVA aderida à matriz após ter sido partida. 143
- Figura 5.23 Imagens de MEV das pastas de cimento reforçadas com fibra após o período de exposição de 3 meses à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. 143
- Figura 5.24 Mapa do EDS das amostras de pasta de cimento exposta a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S. 145
- Figura 5.25 Mapa do EDS das amostras de pasta de cimento exposta a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. 146

Figura 5.26 Imagens de MEV das fibras de PVA após exposição à salmoura saturada com gás CO <sub>2</sub> em diferentes períodos.	148
Figura 6.1 Preparação do Carbopol 980. (a) Materiais para preparação do carbopol; (b) Carbopol após processo de preparação para simular a pasta de cimento.	156
Figura 6.2 Preparação do Carbopol 980.	157
Figura 6.3 Resumo do programa experimental	158
Figura 6.4 Reômetro rotacional Couette. (a) Visualização do reômetro Couette AR-G2 com rolamento magnético; (b) Geometria ranhurada impressa em acrílico.	160
Figura 6.5 Geometria de placas paralelas ranhuradas para caracterização do carbopol.	161
Figura 6.6 Reômetro com célula de medição Couette com <i>gap</i> maior.	162
Figura 6.7 Fibras de PVA. (a) Fibras separadas e pesadas na balança digital; (b) Fibras justapostas antes da separação.	163
Figura 6.8 (a) Aditivos para preparação do carbopol 980.	163
Figura 6.9 Materiais utilizados no processo de separação das frações volumétricas das fibras de PVA.	164
Figura 6.10 (a) Reômetro com a célula de medição Couette; (b) Célula de medição Couette para conter o carbopol com as fibras de PVA.	164
Figura 6.11 Homogeneização do carbopol com as fibras de PVA. (a) Mistura das fibras com o carbopol previamente preparado; (b) Detalhe do carbopol misturado com as fibras de PVA.	165
Figura 6.12 Preparação da quantidade de mistura para o ensaio no reômetro. (a) carbopol+fibras de PVA pesados numa balança; (b) Mistura colocada na célula de medição Couette do reômetro para caracterização do fluido.	166
Figura 6.13 Homogeneização do carbopol 980 com as fibras de PVA. (a) Mistura das fibras com o carbopol previamente preparado; (b) Detalhe da homogeneização das fibras no carbopol com o agitador mecânico IKA.	166
Figura 6.14 Medição do carbopol com as fibras de PVA. (a) Formação de bolhas após o processo de homogeneização das fibras no carbopol; (b) Detalhe do aparato de medição no reômetro.	167
Figura 6.15 Protocolo 2 de homogeneização do carbopol com as fibras de PVA. (a) Repouso das fibras dentro do balde durante o processo de mistura; (b) Detalhe da mistura e dispersão das fibras no carbopol.	168

Figura 6.16 Setup de visualização da imisibilidade entre os fluidos de tamponamento e o fluido de perfuração.	170
Figura 6.17 Bancada experimental.	171
Figura 6.18 Ajuste dos pontos medidos da taxa de cisalhamento constante pelo modelo de Herschel-Bulkley.	172
Figura 6.19 Curva de ajuste do modelo reológico da pasta de cimento com a variação da concentração do PVOH que controla a perda de filtrado.	173
Figura 6.20 Resultados da modificação do método da API de caracterização da pasta de cimento (adaptado de Rodrigues et al. 2017a).	174
Figura 6.21 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,40%.	175
Figura 6.22 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,38%.	176
Figura 6.23 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,35%.	176
Figura 6.24 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,22%.	177
Figura 6.25 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,20%.	177
Figura 6.26 Reômetro rotacional com célula de medição Couette com <i>gap</i> da célula de medição maior.	179
Figura 6.27 Curva de escoamento do carbopol 0,22% na geometria Couette e na célula de medição Couette com <i>gap</i> maior.	179
Figura 6.28 Alíquota de amostras de carbopol com 0,25% de fibras de PVA para avaliação do protocolo de dispersão de fibras. (a) Imagem das amostras para análise; (b) Imagem ampliada da diferenciação visual dos protocolos de mistura.	181
Figura 6.29 Imagem das fibras retiradas do carbopol após cada protocolo de mistura.	182
Figura 6.30 Microscopia óptica das fibras de PVA para ambos os protocolos de mistura das fibras.	183
Figura 6.31 Criogenia do carbopol com 0,25% de fibras de PVA de ambos os protocolos de mistura das fibras. Imagens a, c, e, representam as fibras em diferentes magnificações do protocolo de mistura 1 e as imagens b, d, f representam as fibras em diferentes magnificações do protocolo de mistura 2.	185

Figura 6.32 Viscosidade do carbopol para os dois protocolos de mistura das fibras de PVA.	186
Figura 6.33 Comparação entre as curvas de escoamento dos dois protocolos de mistura com 0,25% de fibras de PVA em relação a curva de escoamento da pasta de cimento.	187
Figura 6.34 Medição das fibras de PVA. (a) Carbopol com 0,10% de fibras de PVA; (b) Carbopol com 0,25%; (c) Carbopol com 0,50%; (d) Carbopol com 1,00% de concentração de fibras de PVA.	188
Figura 6.35 Curva de escoamento do carbopol com 0,10% de concentração de fibras de PVA.	189
Figura 6.36 Curva de escoamento do carbopol com 0,25% de concentração de fibras de PVA.	189
Figura 6.37 Curva de escoamento do carbopol com 0,50% de concentração de fibras de PVA.	190
Figura 6.38 Curva de escoamento do carbopol com 1,00% de concentração de fibras de PVA.	190
Figura 6.39 Curva de escoamento do carbopol para todas as frações volumétricas de fibras de PVA utilizadas.	191
Figura 6.40 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,10% de fibras de PVA.	192
Figura 6.41 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,25% de fibras de PVA.	192
Figura 6.42 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,50% de fibras de PVA.	193
Figura 6.43 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 1,00% de fibras de PVA.	193
Figura 6.44 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol para todas as concentrações de fibras de PVA medidas.	194
Figura 6.45 Reologia da pasta de cimento no reômetro rotacional com célula de medição Couette com <i>gap</i> maior.	195
Figura 6.46 Aparato de visualização da imisibilidade entre os fluidos de perfuração e o fluido de tamponamento durante teste de estanqueidade.	196
Figura 6.47 Materiais utilizados para tinjimento do carbopol durante os testes do duto vertical.	196
Figura 6.48 Visualização do teste de imisibilidade entre o fluido de tamponamento (carbopol) e o fluido de perfuração (água).	197

Figura 6.49 Visualização do resultado da imisibilidade entre os fluidos carbopol e água. 198

Figura 6.50 Visualização do teste de imisibilidade entre o carbopol e o óleo de cozinha. 199

Figura 6.51 Visualização do teste de imisibilidade entre os fluidos de perfuração (álcool etílico) e o fluido de tamponamento (carbopol). (a) Início do experimento; (b) Desplacamento de parte do carbopol afundando no álcool; (c) Medição do comprimento de afundamento do carbopol dentro do duto vertical; (d) Visualização de uma coluna inteira do carbopol após mais de 01 (uma) hora de experimento. 200

Figura 6.52 Visualização do teste de imisibilidade entre os fluidos de perfuração (álcool etílico) e o fluido de tamponamento (carbopol) com inclusão de fibras de PVA. (a) Frasco com 0,50% de fibras de PVA misturadas no carbopol; (b) Tinjimento do carbopol para visualiação; (c) Início do ensaio; (d) Visualiação após mais de duas horas de ensaio. 201

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades térmicas assumidas para o aço, cimento e rocha (Thiercelin et al., 1998b).	39
Tabela 2.2 Falha do cimento como uma função das propriedades do cimento durante o aumento de temperatura no poço (Nelson, 1990).	42
Tabela 4.1 Composição química e mineralógica do cimento classe G utilizado e fornecido pela empresa Lafarge Holcim. Referência das normas NBR NM 14656 (1), ASTM C114 (2), NBR NM 13 (3), NBR NM 17 (4), NBR NM 15 (5) e NBR NM 18 (6).	72
Tabela 4.2 Resultados dos testes de qualidade do cimento para pasta de cimento classe G de acordo com a especificação da (API, 2011).	72
Tabela 4.3 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento estabilizada (Lima, 2022).	73
Tabela 4.4 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento com fibras de PVA de acordo com as recomendações da (API-S-10A, 2011).	75
Tabela 4.5 Composição da solução salina.	77
Tabela 4.6 Descrição dos ensaios mecânicos realizados para cada nível de amostras posicionadas dentro da autoclave.	80
Tabela 4.7 Resultados da microtomografia computadorizada de raio-X.	83
Tabela 4.8 Propriedades elásticas.	96
Tabela 4.9 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.	101
Tabela 5.1 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento estabilizada (Neves et al., 2024).	113
Tabela 5.2 Resumo das medidas de porosidade e permeabilidade.	123
Tabela 5.3 Resumo das medidas do módulo de Young e coeficiente de Poisson.	128
Tabela 5.4 Resumo das medidas dos ensaios de flexão.	132
Tabela 5.5 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.	137

Tabela 5.6 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.	141
Tabela 6.1 Composição da Mistura do carbopol 980.	157

## Lista de Símbolos e Abreviações

ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
LMR	Laboratório de Mecânica das Rochas
LEM	Laboratório de Estruturas e Materiais
PADI	Processamento e análise digital da imagem
DRX	Difração de Raio X
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
n	Porosidade
UCS	Resistência à compressão não confinada
$\sigma_c$	Resistência à compressão uniaxial
$P$	Força aplicada na ruptura da amostra durante o ensaio
E	Módulo de <i>Young</i> ou de elasticidade
$\nu$	Coefficiente de <i>Poisson</i>
$d$	Diâmetro do corpo de prova
MicroCT	Microtomografia computadorizada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
EDS	Espectroscopia de raio X por dispersão em energia
P&T	Pressão e temperatura
HCP	Pasta de cimento endurecido
$P_c$	Pressão de confinamento
FTIR Fourier)	Espectroscopia de infravermelho com transformada de
PVA	Álcool polivinílico
LMR	Laboratório de Mecânica das Rochas
RM	Método Rietveld

*“N3o s3o as respostas que movem o mundo, s3o as perguntas.”*

*(Albert Einstein)*

# 1 Introdução

A cimentação é sem dúvida uma das operações mais importantes realizadas em um poço de petróleo e ocorre imediatamente após o processo de perfuração. Após a descida do revestimento de aço, o espaço anular entre os revestimentos ou entre ele e a formação rochosa circundante é preenchido com uma pasta de cimento. Essa pasta tem o objetivo de fixar e garantir suporte a coluna de revestimento e evitar a existência da migração de fluidos entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço (Nelson 1990; Vrålstad et al., 2016a). Com o tempo, a pasta de cimento solidifica gradualmente, formando uma bainha de cimento que assume um papel crítico na garantia da integridade do poço. Esta bainha de cimento atua em vários propósitos importantes tais como fornecer isolamento zonal, proteger o revestimento contra corrosão e oferecer suporte mecânico (Nelson, 1990). Como resultado, o objetivo principal do material de barreira é resistir a tensões in-situ, gradientes de temperatura e exposição a vários agentes químicos, mantendo sua integridade estrutural, durabilidade por longo período e vedando efetivamente possíveis caminhos de vazamento (Vrålstad et al., 2016b). A falha em manter a integridade da bainha de cimento pode levar à pressurização do anel, migração de gás para formações mais rasas ou para a superfície e, em casos específicos, até mesmo uma explosão, causando danos significativos à infraestrutura (Agofack et al., 2019).

Até hoje, vários pesquisadores continuam a explorar o desempenho das pastas de cimento em condições de fundo de poço, com o objetivo de compreender os fatores que influenciam a eficácia do material de barreira. Em circunstâncias em que a pasta de cimento encontra soluções aquosas saturadas com gases como  $H_2S$  e  $CO_2$ , as características de longo prazo do material podem sofrer alterações prejudiciais. Essas mudanças podem se manifestar mecanicamente, resultando na redução da rigidez; quimicamente, por meio de modificações nos produtos de hidratação do material; e fisicamente, por um aumento na porosidade do material e na permeabilidade do sistema (Zhang et al., 2014; Omosebi et al., 2016). Pesquisas sobre as interações químicas entre  $CO_2$ , salmoura e materiais de barreira de poços

convergir principalmente para a preocupação quanto a pronta reação dos cimentos Portland em ambientes ricos em CO<sub>2</sub> (Carey et al., 2007b; Walsh et al., 2013; Huerta et al., 2014; Teodoriu & Bello 2020; Costa et al., 2021). Embora existam pesquisas sobre a degradação de materiais cimentícios em ambientes com H<sub>2</sub>S, observa-se que o volume de dados publicados nessa área é menor em comparação com os estudos sobre CO<sub>2</sub> (Lecolier et al., 2008; Omosebi et al., 2017b; Ayoub et al., 2024). No caso de vazamento de gás ácido, esses fatores interagem com reações químicas entre cimento, aço, rocha e salmoura carbonatada. As transformações químicas que ocorrem dentro das zonas de reação podem alterar as propriedades mecânicas da interface da fratura, levando potencialmente ao colapso da abertura da fratura (Walsh et al., 2014a, b). Dada a interdependência destes processos distintos, uma avaliação abrangente deve envolver os efeitos integrados do comportamento mecânico e químico.

A interação entre transformações químicas e mecânicas está intrinsicamente ligada. As observações revelam que alterações químicas podem induzir mudanças nas tensões localizadas e nas distribuições de aberturas das estruturas de revestimento de cimento (Jung & Um, 2013). Para tanto, buscando potencializar as características mecânicas e de durabilidade que as bainhas de cimentação devem possuir, diversos estudos têm sido realizados com a inclusão de diferentes tipos de fibras (Yang & Deng, 2018; Zhang et al., 2020a; Hao et al., 2023; Lima et al., 2023a). Pois, os materiais cimentícios possuem comportamento frágil e com baixa resistência à tração e a capacidade de deformação (Hao et al., 2023; Lima et al., 2023a).

Desse modo, a adição de fibras visa mitigar esses problemas e aumentar a resistência da matriz à tração, à tenacidade, à iniciação de fissuras e à durabilidade do cimento. Além de proporcionar a melhoria da resistência às fissuras em múltiplas escalas, aumentar a resistência à compressão e flexão sem prejuízo ao processo de hidratação das pastas de cimento (Jamshidi & Karimi, 2010; Ahmed et al., 2018; Mahmoud & Elkatatny, 2020). Evidentemente que essa melhora dependerá principalmente da ligação das fibras à matriz (Zhang et al., 2021) e da resistência que as fibras terão após serem expostas a condições extremas de temperatura e pressão e a agentes de degradação soluções contendo determinados tipos de gases. Para tanto, pesquisas têm se prestado a investigar a inclusão de fibras em pastas de

cimentação sob condições extremas e sob o ataque de soluções com salmoura saturada com os gases  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Pensando na proposta de inclusão de fibras como reforço de pastas de cimentação para poços de petróleo, o presente trabalho propôs investigar a inclusão das fibras de PVA às pastas de cimentação de poços. Recentemente, a fibra de álcool polivinílico (PVA) foi introduzida no compósito cimentício e suas propriedades foram estudadas por (Thong et al., 2016; Lima et al., 2023b; Wu et al., 2024). As fibras de PVA têm recebido atenção de diversos pesquisadores por ser considerada uma das fibras poliméricas mais adequadas como reforço para compósitos cimentícios. Sua característica flexível facilita os processos de mistura e bombeamento quando as fibras são dispersas na pasta de cimento (Zhang et al., 2022a; Yang et al., 2023; Sun et al., 2024).

Pensando na fibra como reforço estrutural para a aplicação em pastas de cimento para poços de petróleo, um dos aspectos importantes a serem considerados para a sua aplicação é quanto a reologia. Desse modo, a caracterização da pasta de cimento quanto a sua trabalhabilidade e bombeabilidade, escoamento dentro do espaço anular, imiscibilidade da pasta e o fluido dentro do poço, a influência que a temperatura e pressão afetam o escoamento da pasta entre outros aspectos estão relacionados com a caracterização reológica da pasta de cimento no projeto de cimentação do poço. Operações, como tampões de cimento para abandono de zonas não produtivas, requerem o lançamento de pasta de cimento para interrupção da comunicação hidráulica entre o fundo do poço e a superfície. Desse modo, o efeito que as fibras exercem na viscosidade do fluido precisa ser avaliado para que interações com a pasta de cimento sejam benéficas e não afete a bombeabilidade e a colocação do cimento dentro do poço.

## 1.1 Motivação

Cobrir a lacuna da literatura que trata da durabilidade de pastas de cimento para poços de petróleo quando expostas a ambiente contendo salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  submetidos a esforços mecânicos triaxiais. Ampliar o conhecimento sobre o uso de fibras de PVA como reforço mecânico e de estabilidade do plugue na atividade de abandono de poços.

## 1.2 Objetivos

A presente pesquisa tem como objetivo principal entender o comportamento da pasta de cimento classe G exposta a ambiente ácido saturado em solução de salmoura sob alta temperatura e pressão. Os mecanismos de degradação foram estudados durante a exposição por três meses à salmoura saturada com H<sub>2</sub>S e ao CO<sub>2</sub> e seis meses a salmoura saturada com CO<sub>2</sub>. Além disso, a durabilidade da mesma formulação quando reforçada com fibras de PVA e o seu comportamento reológico no estado fresco para a atividade de plugue e abandono foram estudadas.

Com a finalidade de alcançar o objetivo principal mencionado, especificamente serão realizados um conjunto de ensaios em laboratório para determinar as propriedades listadas acima. Desse modo, ensaios mecânicos uniaxial, triaxial e de flexão das pastas de cimento endurecida para determinação das propriedades elásticas e de resistência; porosidade e permeabilidade; técnicas analíticas como DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV), medições de pH das soluções de exposição, bem como testes reológicos da pasta foram realizadas neste estudo.

## 1.3 Justificativa

A durabilidade de um poço de petróleo, compreendendo as fases produtiva e de abandono, é definida por sua longevidade. No contexto do abandono, a aplicação de tampões de cimento em formações geológicas específicas objetiva o restabelecimento do isolamento entre reservatórios e outras zonas, mitigando o risco de migração de fluidos. A eficácia das formulações de pasta de cimento no isolamento zonal, portanto, configura-se como um requisito essencial para a integridade ambiental e a segurança das operações. Além disso, a garantia de que tais formulações apresentem e mantenham, a longo prazo, propriedades mecânicas, físicas e químicas adequadas às condições de poço, incluindo variações de pressão e temperatura, é crucial para o sucesso do processo de abandono (Sakai et al., 2016).

Portanto, a realização de experimentos em laboratório que se aproximam das condições de fundo de poço tanto no quesito exposição, bem como, tensões as quais a pasta de cimento é submetida são essenciais. Tais experimentos proporcionarão a coleta de dados que servirão de entrada para avaliar, mesmo que em escala, condições reais de campo. Além disso, os resultados são importantes para alimentar

modelos matemáticos para simulações numéricas, com vistas a auxiliar no planejamento de futuras cimentações de poços de petróleo.

#### **1.4 Estrutura da tese**

A tese foi organizada em sete capítulos, sendo esta parte introdutória constituída da motivação, da definição dos objetivos principais e específicos e da justificativa do estudo.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica dividida de acordo com os temas estudados. São eles: cimentação de poços de petróleo, tipos de cimentação, comportamento mecânico das pastas de cimentação, poços de petróleo sob a ação de agentes de degradação e propriedades de longo termo, integridade da pasta de cimentação de poços sob ação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, integridade da pasta de cimentação com adição de fibras e a reologia da pasta de cimentação de poços com adição de fibras de PVA.

O Capítulo 3 é apresentada a metodologia geral da tese como for estruturada a pesquisa e como os capítulos 4, 5 e 6 se relacionam.

O capítulo 4 consiste no estudo do comportamento mecânico triaxial da pasta de cimento Classe G curada sob elevada pressão e temperatura e exposta aos gases H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. É apresentada a metodologia utilizada, a caracterização inicial, os resultados obtidos, bem como as discussões e a conclusão.

O Capítulo 5 consiste no estudo do comportamento mecânico triaxial da pasta de cimento Classe G reforçadas com fibra de PVA curada sob elevada pressão e temperatura e exposta aos gases H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. É apresentada a metodologia utilizada, a caracterização inicial, os resultados obtidos, as discussões e a conclusão.

O Capítulo 6 apresenta um estudo da influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas da pasta de cimento classe G para tamponamento de poços de petróleo abandonados. É apresentado o programa experimental, detalhadamente os materiais e mistura, a caracterização inicial da pasta de cimento, a simulação da pasta, bem como a inclusão das fibras de PVA no fluido simulado, o estudo em escala reduzida no duto vertical, bem como os resultados obtidos, as discussões e a conclusão.

No Capítulo 7 são apresentadas todas as conclusões obtidas neste trabalho, além de conter as sugestões para trabalhos futuros.

No Capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo desta pesquisa.

## **2 Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo será abordada a revisão bibliográfica, separada nos seguintes assuntos: cimentação de poços de petróleo, tipos de cimentação de poços de petróleo, comportamento mecânico de pastas de cimentação, integridade da pasta de cimentação de poços sob ação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, a integridade da pasta de cimentação com adição de fibras e reologia da pasta de cimentação de poços com adição de fibras de PVA.

### **2.1 Cimentação de poços de petróleo**

Na indústria do petróleo e gás, ao perfurar poços de exploração ou desenvolvimento, um fluido de perfuração é usado para apoiar as paredes da formação geológica, manter a estabilidade do poço, resfriar e limpar a broca, remover os cascalhos e fornecer pressão hidrostática o que ajuda a prevenir que fluidos de formação entrem no poço. Uma tubulação de aço (revestimento) é então inserida no poço e uma pasta de cimento é bombeada para preencher o espaço anular entre o revestimento e a formação geológica. A pasta de cimento endurece progressivamente e forma uma bainha de cimento, que desempenha um papel importante para a integridade do poço. Ao longo da coluna do poço, ela fornece isolamento de diferentes fluidos (isto é, separação de diferentes fluidos como água, gás e óleo), protege a tubulação contra corrosão e fornece suporte mecânico. A perda da integridade da bainha de cimento pode resultar na pressurização do anular, na migração de óleo ou gás até uma formação mais rasa ou para a superfície e, em casos catastróficos, em um fluxo descontrolado de fluidos do poço à superfície devido alguma falha no sistema de controle de pressão (blowout) e danos significativos à infraestrutura (Agofack et al., 2019).

Antes das operações de cimentação, algumas considerações sobre o poço devem ser levadas em conta como: sua profundidade e tamanho; o tamanho da coluna de revestimento por onde passará a coluna de produção e a coluna de lama; a pressão do reservatório; o tipo de poço e as condições das formações. O fluido de

perfuração deve ser circulado a uma taxa de bombeamento igual ou superior a velocidade de perfuração, para dar condições de limpeza ao poço. Na cimentação de poços de gás, a lama deve ser circulada pelo tempo necessário para remover todo o gás nela contido. Alguns requisitos da lama também devem ser atendidos, como baixa viscosidade, densidade suficiente para não fraturar a formação nem permitir a queda da pressão interna do poço, além de utilizar a menor quantidade possível de elementos químicos agressivos ao meio ambiente (Nelson & Guillot, 2006; Suleimanov et al., 2023; Youssef et al., 2024). Com base nestas considerações, pode-se planejar qual o tipo de pasta a ser empregada na cimentação do poço. A partir da configuração do anular, pode-se determinar qual o regime de bombeamento e as características reológicas das pastas. As condições do poço (presença de óleo, gases, rochas salinas etc.) permitem especificar os tipos de aditivos especiais que deverão ser utilizados. A densidade da lama de perfuração indica qual a densidade mínima da pasta de cimento. Com esses dados em mãos, acrescentando os dados de temperatura e pressão do poço, é possível projetar a pasta mais adequada para cada situação (Nelson & Guillot, 2006; Suleimanov et al., 2023).

O principal componente das pastas de cimento utilizadas na cimentação de poços de petróleo é o cimento Portland, água e outros aditivos. O cimento Portland é formado a partir da mistura de calcário e argila. Esses constituintes passam por processos de moagem, mistura e depois são aquecidos. Eles reagem entre si, formando os quatro principais componentes do cimento: alita ou silicato tricálcico ( $C_3S$ ), belita ou silicato dicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ). Esses componentes formam o clínquer. Por fim, é adicionado gesso (em geral gipsita,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) à mistura, com a finalidade de regular o tempo de pega por conta da reação de hidratação. Após a formação do clínquer, ele é resfriado e, em seguida, britado e moído, gerando os cimentos comercializados (Mehta & Monteiro, 2014).

O *American Petroleum Institute* (API) classificou os cimentos utilizados em poços de petróleo em seis categorias, chamadas de A, B, C, D, G e H (API-S-10A, 2011). Os cimentos da API mais utilizados na cimentação de poços são os das classes G e H, pois apresentam melhor desempenho dos aditivos na pasta. Tal fato ocorre porque não são utilizados glicol ou acetados na produção do cimento. Esses elementos são utilizados para moer o clínquer e interferem diretamente na

performance dos aditivos. A composição química de ambos é idêntica, a diferença está na granulometria. O cimento classe H apresenta granulometria mais grossa que o cimento classe G (Nelson & Cementing, 1990).

## 2.2 Tipos de cimentação de poços de petróleo

O processo de cimentação é dividido em duas etapas: cimentação primária e cimentação secundária. A primeira é importante para qualquer poço, se executada de forma inadequada reduz o ciclo de vida do poço perfurado, bem como eleva os custos adicionais após a decida do revestimento. Ela é a principal operação para a estruturação do poço (Figura 2.10), ocorre logo após a descida do revestimento.

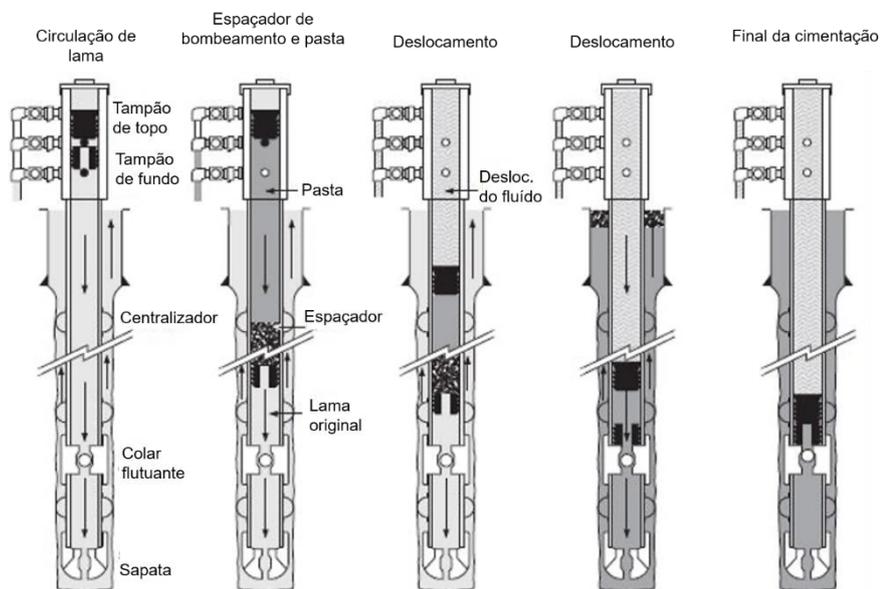


Figura 2.1 - Diagrama esquemático do progresso da cimentação primária (adaptado de Simpson, 2017).

Geralmente, ela é realizada através da coluna de perfuração, onde é formada uma bainha de cimento no anel entre o revestimento de aço e a formação rochosa. A função operacional da cimentação primária é executar a impermeabilização hidráulica do anular. Uma boa cimentação primária tem como resultado a eficácia da aderência da pasta de cimento ao revestimento e à formação geológica e, também, o preenchimento de todo o espaço do anular (Simpson, 2017). A cimentação secundária é uma cimentação classificada como corretiva da cimentação primária. O objetivo dessa cimentação é reparar o vazamento da coluna

do revestimento, eliminar a entrada de água em uma determinada região indesejável e reduzir a relação de gás versus óleo isolando a zona de gás adjacente da zona de óleo. A cimentação secundária possui três tipos: tampão, recimentação e compressão. A cimentação do tipo tampão está associada quando o poço é abandonado ou há perda de circulação; a recimentação é a aplicação de pasta de cimento para completar a altura da coluna do anular que não foi revestida e; a compressão é a injeção forçada de cimento para corrigir a cimentação primária (Lyons, 1996). A Figura 2.2 ilustra a cimentação insuficiente dentro do espaço anular resultando na necessidade da realização de uma cimentação secundária.

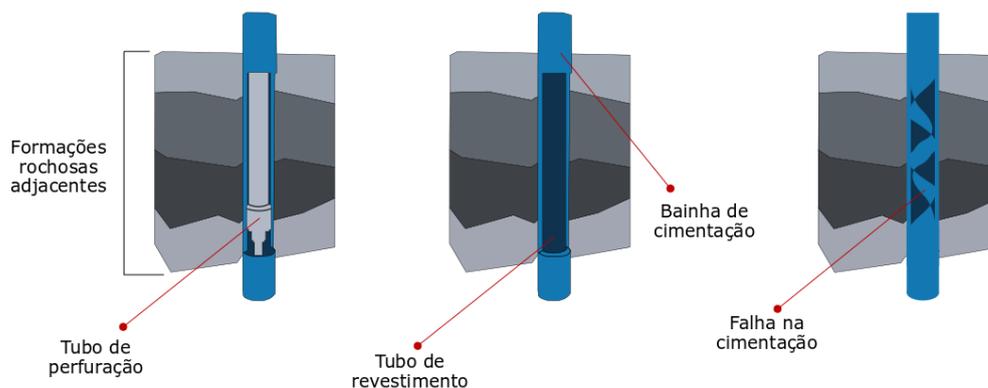


Figura 2.2 - Representação esquemática da zona de falha da cimentação.

### 2.3 Comportamento mecânico de pastas de cimentação

Para determinar se uma bainha de cimentação falhará ou descolará do anular deve-se calcular os estados de tensões do poço, vide Figura 2.3. O cálculo das tensões é então adicionado a uma expressão para determinar se a falha foi atingida (Thiercelin et al., 1998b; Bosma et al., 1999; Fleckenstein et al., 2001). Em anos recentes, vários modelos têm sido desenvolvidos para analisar o estado de tensões na pasta de cimento. Esses modelos são baseados em soluções analíticas, soluções numéricas ou na combinação de ambos os modelos. Para calcular o estado de tensões, deve-se assumir um comportamento de deformação, no caso elástico e, considerar as várias cargas aplicadas nas extremidades específicas das interfaces entre cimento/revestimento e cimento/formação geológica (Di Lullo & era, 2000). Em alguns casos, a influência da pressão de poro e da temperatura devem ser também consideradas (Thiercelin et al., 1998a; Al-Yami et al., 2017; Bauer et al., 2019; Luo et al., 2020). As tensões na pasta de cimento são calculadas assumindo

que o revestimento, a pasta de cimento e a rocha são materiais termoelásticos. As interfaces pasta de cimento/revestimento e cimento/rocha também assumem serem totalmente ligadas ou não (Nelson, 1990).

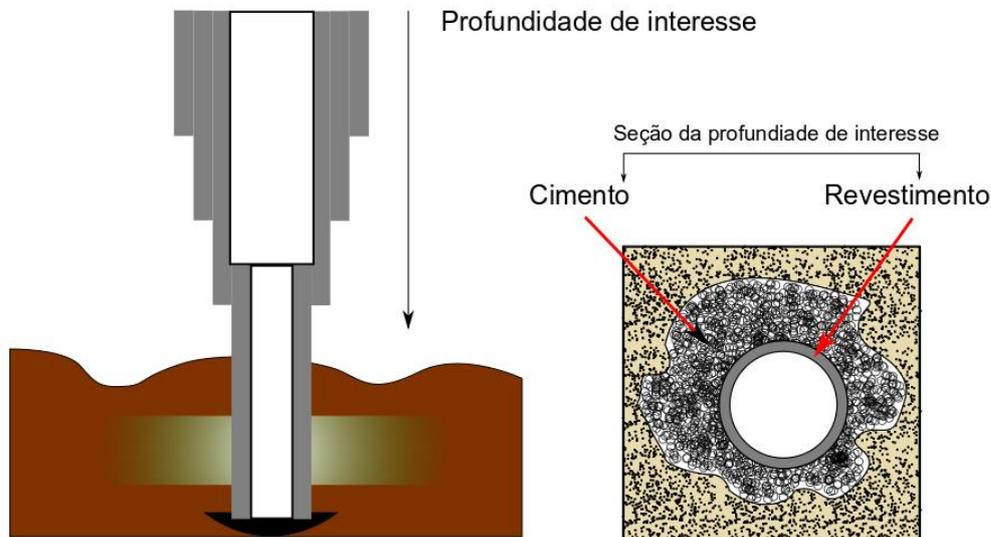


Figura 2.3 Representação da seção transversal de um poço de petróleo.

A maioria dos aumentos dos danos num poço ocorre frequentemente durante um teste de pressão do revestimento (PIT – Pressure Integrity Test), teste este realizado para verificação da integridade do revestimento. O aumento da densidade do fluido de perfuração do poço (lama), um tratamento da fratura hidráulica, ou um ensaio de perfuração pode também gerar um grande aumento de pressão no poço. Este aumento de pressão induz uma expansão elástica do revestimento o qual, por sua vez, carrega mecanicamente a pasta de cimento. O efeito do aumento da pressão no estado de tensões na bainha de cimento impacta nas tensões radial e tangencial do cimento dadas em função da distância do eixo do poço (ver Figura 2.4).

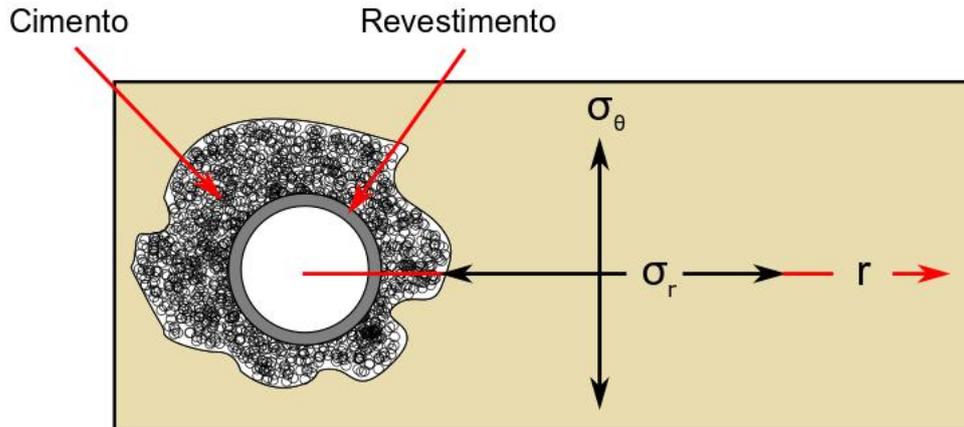


Figura 2.4 Representação das tensões radiais e transversais em um poço de petróleo.

A tensão radial é compressiva e a tensão tangencial é trativa (Nelson, 1990; Al-Yami et al., 2017). A tensão tangencial é aproximadamente a metade do valor absoluto da tensão radial. Por causa disso, a pasta de cimento no poço é dez vezes menos resistente à tração do que na compressão. Logo, a falha na pasta de cimento ocorrerá na tração. A falha na tração aparecerá quando a tensão na tração for maior ou igual na resistência à tração (Al-Yami et al., 2017). O maior valor na tensão tangencial é na interface pasta de cimento/revestimento, desse modo, é nesta interface que a falha deve primeiramente acontecer. Neste caso, a falha na pasta de cimento corresponderá com a iniciação e propagação da trinca por tração radial, porque a trinca por tração radial propagará perpendicularmente com a direção da máxima tensão à tração (Nelson, 1990; Zhang & Eckert 2018). Se a pressão no poço aumentar para 20 MPa, o valor da tensão tangencial na interface cimento/revestimento pode ser utilizada para calcular a resistência à tração que a pasta de cimento deve possuir para prevenção contra o surgimento de uma falha (Nelson, 1990; Bois et al., 2011; Zhang & Eckert, 2018). O módulo de elasticidade da pasta de cimento tem forte contribuição na resposta da bainha de cimentação. Por outro lado, a tensão tangencial na pasta de cimento é menos trativa e mais compressiva próxima a interface pasta de cimento/rocha (Nelson, 1990; Zhang & Eckert 2018; Luo et al., 2020). Isto acontece por causa do suporte mecânico que a rocha providencia a bainha de cimentação. De fato, a resistência da pasta de cimento na bainha de cimentação é aumentada, com isso, o efeito é usualmente compensado

pela diminuição da resistência da pasta de cimento frequentemente associado com a diminuição do módulo de elasticidade. O suporte mecânico na verdade relaciona o valor do módulo de elasticidade da pasta de cimento com o valor do módulo de elasticidade da formação geológica. Dessa forma, uma rocha com o valor de resistência maior permitirá a redução da tensão a tração da pasta de cimento. Essa compensação também acontece quando o coeficiente de Poisson da pasta de cimento é maior. Outras questões tais como a proteção e suporte do revestimento devem ser consideradas. Segundo Thiercelin et al. (1998b); Zhang & Eckert (2018); Luo et al. (2020), para determinar se a pasta de cimento falhará devido ao aumento de pressão é necessário conhecer a resistência à tração e as propriedades elásticas da pasta e da rocha. A geometria do revestimento do poço é também um importante parâmetro, pois o aumento da espessura do revestimento do poço diminuirá a resistência à tração requerida pela pasta de cimento (Nelson, 1990). O cálculo de tensão na configuração da pasta de cimento para o poço causado pela influência do aumento da temperatura envolve parâmetros adicionais tais como a densidade, calor específico, condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica de vários materiais (Thiercelin et al., 1998a). Para simplificação do entendimento pode-se assumir que o coeficiente de dilatação térmica do aço, cimento e da rocha é o mesmo:  $1,3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  (Thiercelin et al., 1998b). As propriedades termoelásticas completa dos três materiais mencionados acima são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades térmicas assumidas para o aço, cimento e rocha (Thiercelin et al., 1998b).

	<b>Aço</b>	<b>Cimento</b>	<b>Rocha</b>
<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	8000	1900	2100
<b>Calor específico (J/kg.K)</b>	500	2100	1900
<b>Coefficiente de expansão térmica (K<sup>-1</sup>)</b>	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$
<b>Condutividade Térmica</b>	15,0	1,0	1,0

As tensões tangenciais e radiais da pasta de cimento mostram o mesmo padrão como aquele durante o aumento de pressão com a geração de alta tensão tangencial à tração na configuração da pasta de cimento (Bois et al., 2011; Zhang & Eckert, 2018). As tensões são geradas primeiramente pela rápida dilatação térmica do revestimento (Thiercelin et al., 1998a). Então, como o calor se propaga pela pasta de cimento e eventualmente pela rocha, as tensões são geradas pela dilatação térmica do cimento.

A Figura 2.5 mostra a tensão tangencial da pasta de cimento. Após 01 (um) minuto a temperatura aumentou no poço para 200°C. A tensão tangencial é compressiva próximo a interface revestimento/pasta de cimento e trativa próximo a interface pasta de cimento/rocha. Este comportamento é causado pela expansão térmica não uniforme dos materiais (Thiercelin et al., 1998b).

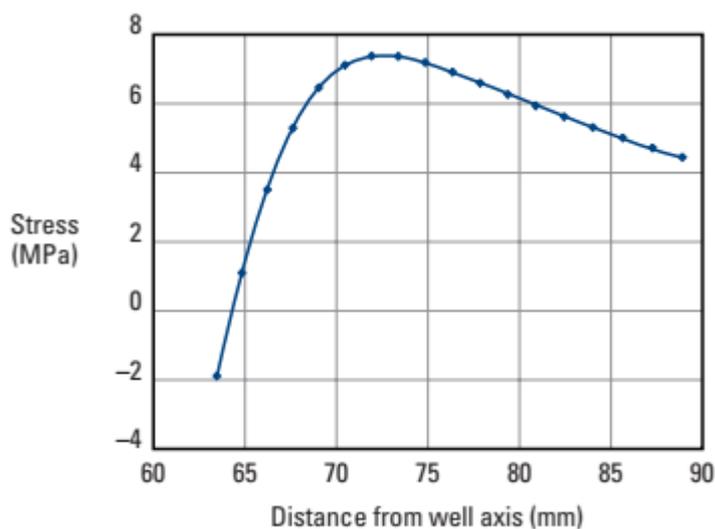


Figura 2.5 Representação da tensão tangencial em função do raio do poço após 01 (um) minuto (Nelson, 1990).

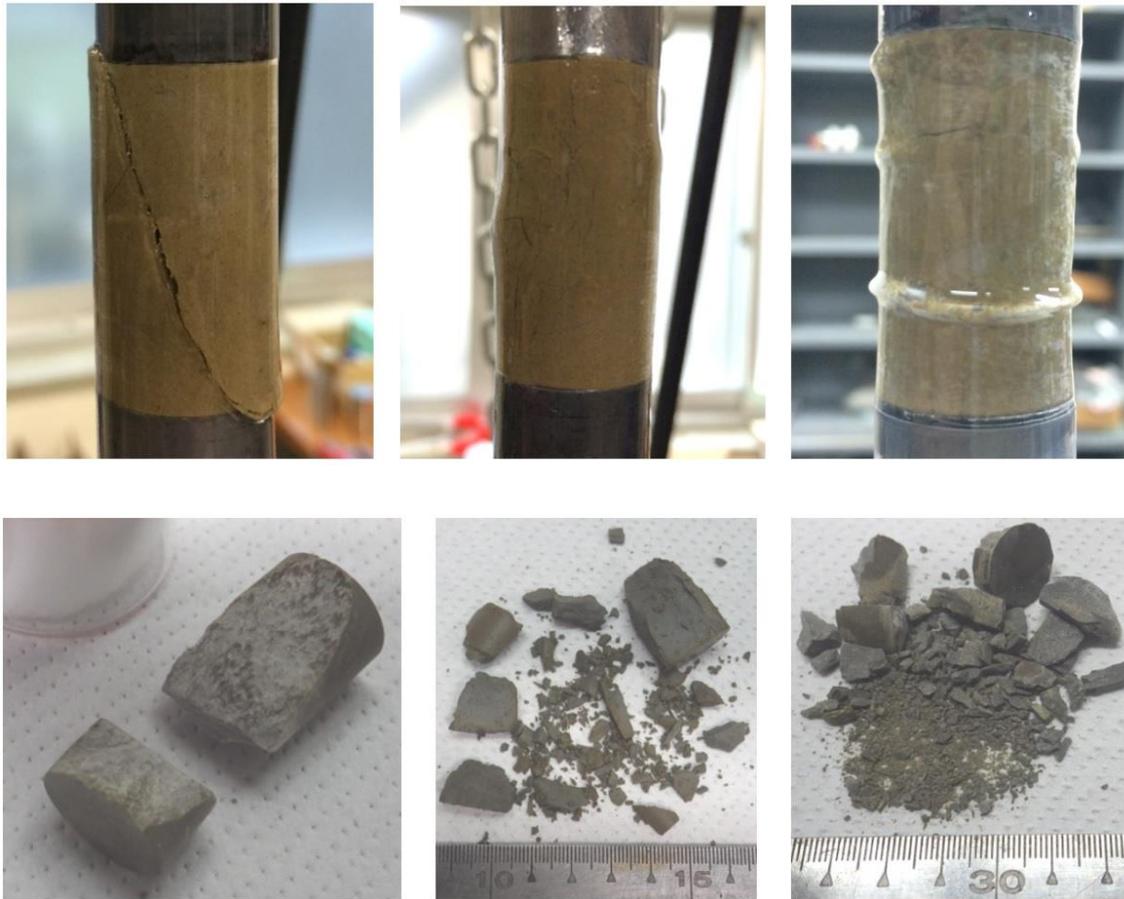
A temperatura na região do poço é maior que aquela afastada dele. A tensão tangencial compressiva é gerada nesta região devido a expansão térmica que é confinada pelo material menos afetado termicamente circundante (a rocha). De modo equivalente, a tensão trativa na região circundante é aquela que está sendo pressurizada pela região próxima do poço. Como a temperatura se propaga pela pasta de cimento, o padrão de tensão evoluirá. O cimento alcançará uma temperatura uniforme e está, portanto, sob menor tensão. Este processo é similar ao aumento de pressão no poço, mas tem complexidade maior devido a influência da

difusão da temperatura no conjunto cimento e rocha e pela existência do gradiente de temperatura resultante da não uniformidade da dilatação térmica de um determinado material. Uma análise detalhada como em função do tempo por exemplo se faz necessária. Um estudo de caso foi realizado para avaliar uma das mais severas condições impostas a uma bainha de cimento jamais experimentadas em um poço: como a injeção de vapor (Thiercelin et al., 1998b). Nesse caso específico, a temperatura foi elevada de 49°C para 204°C. A abertura do diâmetro do poço medida pelo capilar foi de 330,20 mm (13”). O revestimento tinha diâmetro de 244,48 mm (9 5/8”) e massa de 59,53 kg/m. O módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson da rocha são respectivamente 4 MPa e 0,15. A densidade da pasta de cimento variou de 1,44 kg/m<sup>3</sup> a 1,68 kg/m<sup>3</sup>. O operador do teste requisitou uma pasta de cimento com uma baixa permeabilidade e que tivesse uma resistência à compressão final de pelo menos 10 MPa. Na Tabela 2.2, são especificadas duas formulações de cimento com suas respectivas propriedades. O cimento da formulação C não resistiria a tensão gerada pelo aumento de temperatura. A expansão térmica do revestimento impunha uma tensão tangencial trativa no poço sobre a resistência à tração da bainha de cimento. Além disso, pelo fato de o poço não ser tão profundo, a formação geológica (arenito) tinha baixo módulo de elasticidade e não preveniria elevadas deformações na bainha de cimento. A modelagem da bainha de cimento usando os conceitos da termo-elasticidade permitirá a visualização de quando e onde a tensão à tração alcançará o valor mais crítico na bainha de cimento. Neste caso, a localização mais crítica é a 132,00 mm do eixo do furo do poço. A formulação D da Tabela 2.2 contém partículas flexíveis capazes de providenciar uma menor rigidez enquanto retém suficiente resistência à compressão e baixa permeabilidade. Os dados da tabela permitem constatar que o cimento da formulação D não fraturará sob carregamento térmico porque a tensão tangencial na localização crítica é sempre abaixo do valor da resistência à tração do cimento (Nelson, 1990).

Tabela 2.2 Falha do cimento como uma função das propriedades do cimento durante o aumento de temperatura no poço (Nelson, 1990).

<b>Formulação</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	2,3	1,5
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	3759	1221
<b>Coefficiente de Poisson</b>	0,16	0,24
<b>Valor máximo de tensão tangencial (MPa)</b>	5,51	1,03
<b>Falha</b>	Sim	Não

A compreensão dos mecanismos do desempenho mecânico e deformação de pastas de cimento aplicadas em poços de petróleo com elevada profundidade sob tensão confinante é fundamental para entender a tecnologia do comportamento do material sob tais condições. O entendimento da performance das pastas de cimento sob tais solicitações é importante para garantir a integridade do projeto do poço, evitar riscos inesperados e racionalizar o projeto (Sakai et al., 2016). Segundo Sakai et al. (2016) por meio do estudo do ensaio de compressão triaxial de alta pressão em pasta de cimento endurecido (HCP) é possível entender o comportamento mecânico do material sobre dada  $P_c$  (pressão de confinamento) e os mecanismos envolvidos. No estudo mencionado foram utilizadas pressões confinantes de 30, 100 e 400 MPa em amostras cilíndricas de 50x100 mm. Para cada pressão confinante foi observado um padrão de ruptura diferente. A 30 MPa, Figura 2.6a, a superfície de fratura foi por cisalhamento macroscópico, com a presença de uma única lasca partida do corpo de prova. Quando a  $P_c$  foi elevada para 100 MPa, a amostra de HCP deformou-se por abaulamento lateral sem a formação de uma superfície de fratura macroscópica distinta (ver Figura 2.6b). Alterando a pressão de confinamento para 400 MPa, a amostra teve uma redução de área lateral, oposto ao comportamento com a confinante de 100 MPa e, vincos horizontal-subhorizontal ( $20^\circ$ ) ocorreram (ver Figura 2.6c). A redução de área lateral e o vinco indicam encurtamento da amostra nas direções radial e axial, respectivamente. O vinco horizontal pode ter sido causado por uma banda de compactação local.



a = 30 MPa

b = 100 MPa

c = 400 MPa

Figura 2.6 Corpos de prova ensaiados por compressão triaxial em diferentes pressões confinantes (Sakai et al., 2016).

No cimento endurecido um colapso repentino dos poros provavelmente ocorreu entre 100 MPa e 400 MPa de pressão confinante. Esta pode ser uma das explicações ao observar os corpos de prova estilhaçados após a remoção da membrana termoretrátil conforme mostra a Figura 2.6. Com o aumento da pressão confinante, a área de vazios foi reduzida, os espaços vazios representados pela cor preta são reduzidos com o aumento da confinante conforme imagens de um microscópio eletrônico de varredura (ver Figura 2.7). O volume acumulado do poro da amostra em 3 nm de diâmetro de poro era cerca de 18% antes dos testes de compressão triaxial. Contudo, esse volume foi reduzido para 1% com a pressão confinante de 400 MPa.

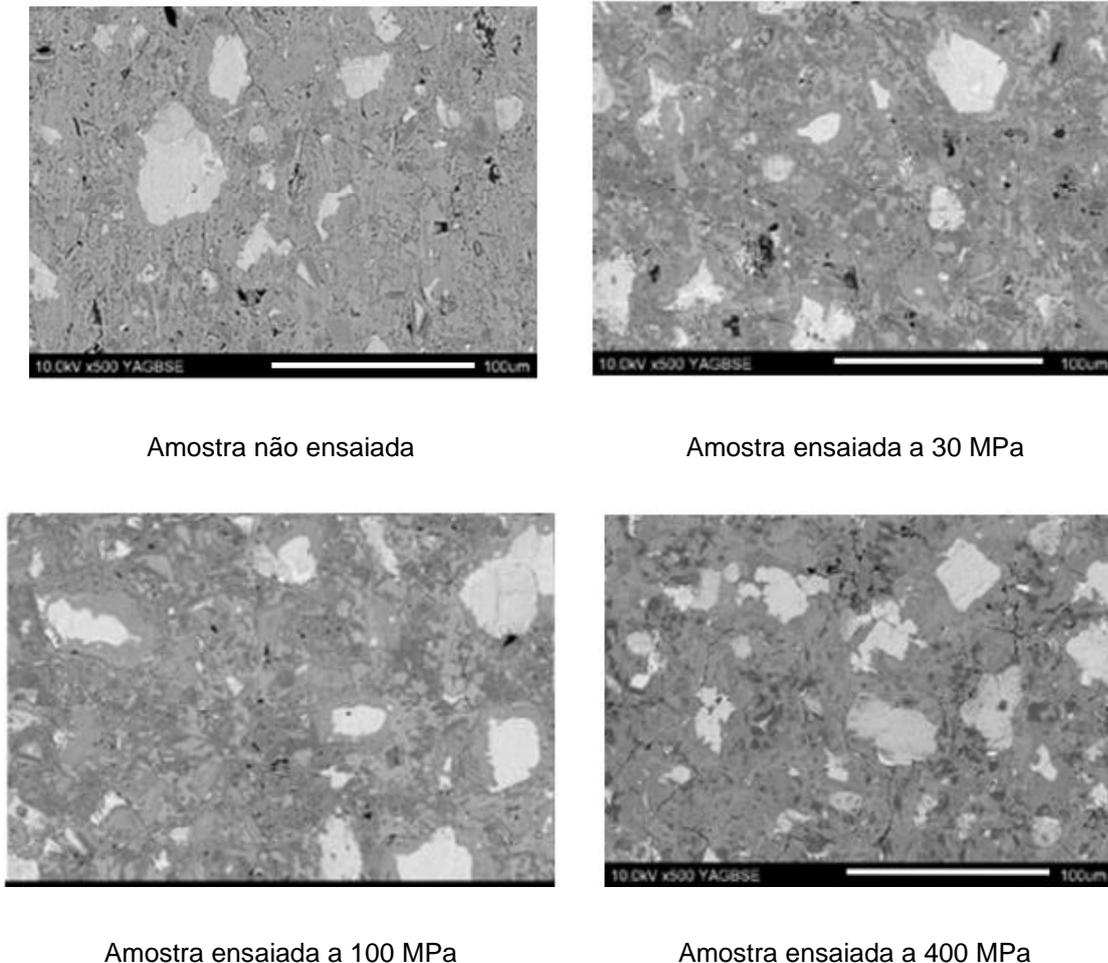


Figura 2.7 Imagens de MEV retiradas em diferentes estágios de ensaio do HCP (Sakai et al., 2016).

Em uma situação de fundo de poço, especialmente quando a formação rochosa está sofrendo fluência ou quando grandes tensões tectônicas estão presentes, a pasta de cimento é submetida a uma pressão de confinamento. O aumento dessa pressão de confinamento resulta rapidamente na mudança do comportamento elástico para o plástico da matriz cimentícia. Esse evento provoca o aumento da resistência da pasta de cimento, pois a porosidade do material diminui, ela se torna menos dúctil e mais rígida. Ao passo que, ao menos que a porosidade da pasta de cimento endurecida for tão elevada, a matriz colapsará e resultará na sua fratura (Nelson, 1990). Segundo Bauer et al. (2019) a pasta de cimento desempenha um papel importante na integridade do poço de petróleo. À medida que os poços envelhecem e são exigidos mecanicamente durante o seu ciclo de produção, o revestimento cimentício pode deformar-se. Essa deformação altera a permeabilidade e compromete a sua integridade. Dessa forma, o estudo

evidenciou por meio de ensaios laboratoriais, de compressão triaxial em pastas de cimento que, à medida que a pressão confinante aumenta, embora os poros e microfraturas sejam observados, a permeabilidade durante a deformação diminui (Bauer et al., 2019). Jimenez et al. (2019) desenvolveu um dispositivo para realizar ensaios mecânicos de compressão e tração sob confinamento, em pastas de cimentação, que simula as condições de fundo de poço e é capaz de realizar no próprio aparato a cura do cimento sem despressurizar ou resfriar o sistema (ver Figura 2.8).

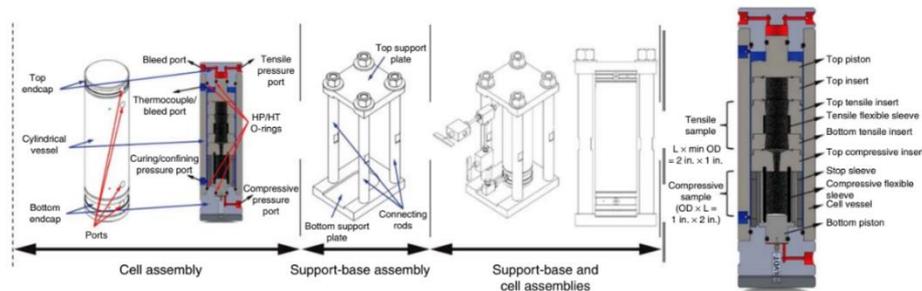


Figura 2.8 Montagem, conjunto das peças, vistas do aparato e seções de compressão e tração da célula triaxial (Jimenez et al., 2019).

O dispositivo é composto por três pórticos de confinamento que possibilita analisar sequencialmente três corpos de prova a partir do mesmo instante e sob as mesmas condições. Desse modo, é possível avaliar estatisticamente e comparar o comportamento mecânico de uma mesma formulação ou formulações diferentes de pastas. O equipamento permite a aplicação de tensão axial até 207 MPa (30000 psi), tensão de confinamento de 138 MPa (20000 psi) e temperatura de até 204°C (400°F). Para os ensaios realizados com pasta de cimento as pressões aplicadas variaram de 20 a 55 MPa e a temperatura variou de 27 a 177°C, condições próximas ao fundo de poço. O aparato representa uma melhoria na caracterização de pastas de cimentação em condições in-situ com pressão e temperatura que simulam o fundo de um poço de petróleo. Também é possível analisar o comportamento de hidratação da pasta; monitorar a retração química em tempo real; evitar danos ao cimento durante a remoção da amostra devido a despressurização e diminuição da temperatura da câmara de cura; reduzir o processo de preparação e ensaio das amostras; monitorar a tensão axial e deslocamento, possibilitando o acompanhamento dos valores de resistência à compressão e tração, módulo de elasticidade, coesão e ângulo de atrito de forma adequada. De acordo com os

resultados experimentais e conhecido comportamento mecânico da pasta de cimento, a resistência à compressão e à tração aumentaram com o carregamento confinante e com a densidade. O módulo de elasticidade mostrou ligeiro aumento com o acréscimo do confinamento. Jimenez et al. (2019) também propõe estudos futuros utilizando o mesmo aparato como: critério de falha de Mohr-Columb para diferentes dosagens de pastas de cimento; retração e expansão química, sua relação com as propriedades mecânicas e o seu desenvolvimento com a evolução da hidratação da pasta de cimento; ensaio de fadiga em diferentes formulações; ciclagem térmica para avaliação da integridade do revestimento; desempenho in-situ de outros materiais e aditivos para cimentação de poços de petróleo.

## 2.4 Integridade da pasta de cimentação de poços sob a ação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S

Como mencionado anteriormente, a bainha de cimentação de um poço em condições extremas está submetida a ação de diversos agentes de degradação. Ao longo da vida do poço, o cimento interage com os fluidos da formação. O CO<sub>2</sub> ao ser injetado na subsuperfície (ver Figura 2.9) cria um fluido agressivo ao redor da bainha de cimento, que ataca o cimento progressivamente até que o mesmo esteja completamente degradado (Omosebi et al., 2017a).

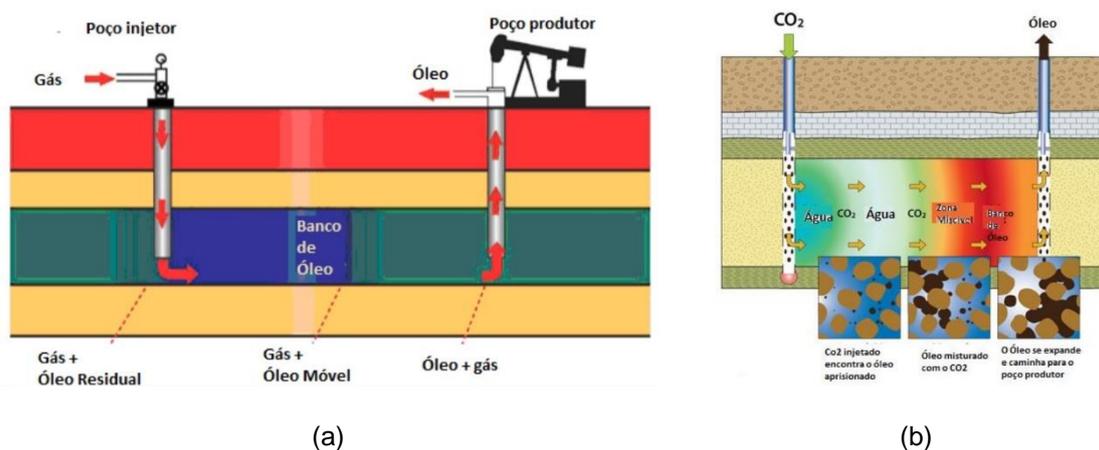
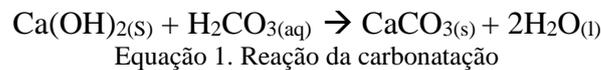
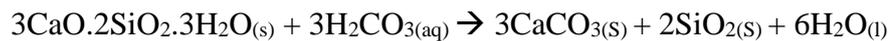


Figura 2.9 Injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação de óleo residual: (a) - Esquema simplificado do método de injeção contínua de CO<sub>2</sub> (b) - Esquema simplificado do método de injeção de óleo para o poço produtor (da Silva Filho, 2016).

Desse modo, é importante entender como o ácido carbônico interage com o cimento sob condições de fundo de poço de modo a avaliar a melhor forma de bloquear ou evitar a ação desse agente corrosivo. No ambiente de fundo de poço, onde CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S estão presentes, os principais mecanismos envolvidos no processo de deterioração são: a carbonatação, a lixiviação e a sulfetação (Zhang et al., 2014; Omoisebi et al., 2017b; Bagheri et al., 2018; Samarakoon et al., 2022). A carbonatação (carbonato de cálcio – CaCO<sub>3</sub>) formada a partir do resultado da reação química do C-S-H e do CH com o CO<sub>2</sub>, ocupa os espaços vazios no cimento, resultando na diminuição da porosidade e, conseqüentemente, na permeabilidade. A inclusão adicional de CO<sub>2</sub> converte o carbonato de cálcio em bicarbonato de cálcio Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que é solúvel na presença de água conforme fórmula abaixo.



Equação 1. Reação da carbonatação



Equação 1. Reação do bicarbonato de cálcio

Essa dissolução libera íon cálcio Ca<sup>2+</sup> na solução dos poros por meio de um processo de lixiviação. Esses íons Ca<sup>2+</sup> então se difundem para fora dos poros do cimento ocasionando uma diminuição em sua concentração e, conseqüentemente, a diminuição da resistência mecânica do cimento (Bruckdorfer, 1986; Omoisebi et al., 2017b; Bagheri et al., 2018, 2021).

Bagheri et al. (2021) Os autores realizaram um estudo paramétrico sobre a integridade de poços em diferentes condições encontradas em locais de armazenamento de CO<sub>2</sub> oriundos de reservatórios de petróleo. A pesquisa analisou os impactos de defeitos na interface entre rocha, cimento e revestimento após a exposição a fluidos contendo CO<sub>2</sub>, utilizando um modelo baseado no acoplamento de alterações geoquímicas e geomecânicas, integrado a um modelo matemático de dano plástico. Essa abordagem permitiu simular a degradação da estrutura rocha-cimento-revestimento em poços abandonados destinados ao armazenamento de carbono, avaliando sua integridade em diversas condições subterrâneas. Os resultados indicaram que a separação na interface cimento-revestimento é altamente provável em poços de injeção, enquanto poços abandonados tendem a manter sua integridade estrutural por até mil anos após a exposição ao CO<sub>2</sub>. Além disso, o

estudo sugere que a compactação da zona de transição entre o cimento e a rocha contribui para a preservação da bainha de cimento ao longo do tempo.

Omosebi et al. (2017b) investigou a influência do  $\text{CO}_2$  e do  $\text{H}_2\text{S}$  na degradação do cimento Portland Classes G e H utilizados na cimentação de poço em ambiente de alta pressão e temperatura, ver Figura 2.10.

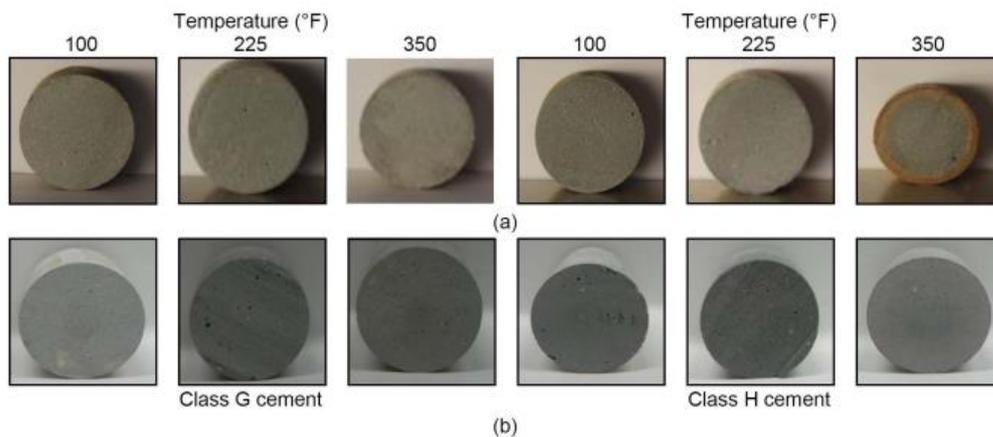


Figura 2.10 – Degradação visual do cimento sob a ação da temperatura envelhecido em pressão de 414 bar (6000 psi): (a)  $\text{CO}_2+\text{CH}_4$  dissolvido em solução salina (salmoura); (b)  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CH}_4$  dissolvido em solução salina (salmoura) (Omosebi et al., 2017b).

A resistência mecânica, porosidade, permeabilidade e resistência ao cisalhamento das amostras foram medidas antes e depois da exposição. As técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar as amostras. O estudo evidenciou que em alta temperatura, a presença de  $\text{CO}_2$  desempenha um papel importante na degradação do cimento, pois a etringita se torna instável em alta temperatura enquanto a taxa de carbonatação é facilitada. A taxa de ataque foi máxima em temperaturas próximas a  $107^\circ\text{C}$  ( $225^\circ\text{F}$ ) para reações dominadas por carbonatação, ver Figura 2.11.

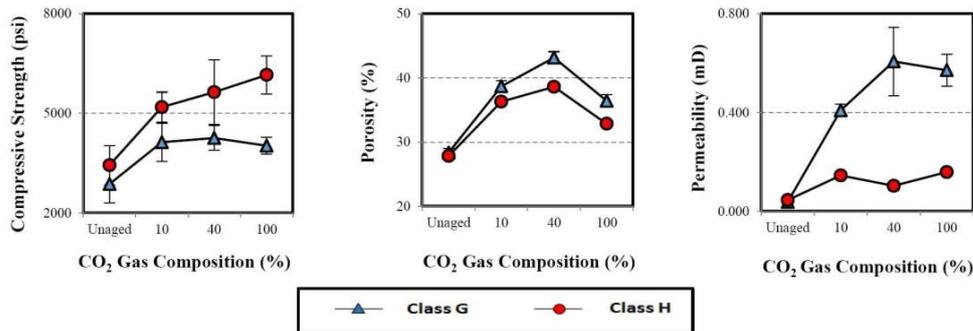


Figura 2.11 - Relação da composição do gás CO<sub>2</sub> a 221°C (430°F) e 414 bar (6000 psi) às propriedades mecânicas, porosidade e permeabilidade (Omozebi et al., 2017a).

Bagheri et al. (2019) os autores analisaram a previsão da vida útil dos cimentos de poços quando expostos a fluidos contendo CO<sub>2</sub> sob as condições do fundo de reservatórios de petróleo e gás, considerando sua relevância para a captura e armazenamento de carbono (CCS). Poços abandonados usados para essa finalidade podem ser expostos ao CO<sub>2</sub> devido à migração de espumas provenientes dos poços de injeção. Dentro desses reservatórios, a salmoura reage com o CO<sub>2</sub> injetado, formando ácido carbônico, que, ao entrar em contato com o cimento, promove a lixiviação do cálcio da matriz cimentícia, resultando em carbonatação e degradação estrutural. A durabilidade do cimento foi definida como uma função de suas propriedades mecânicas, e a previsão de sua vida útil foi baseada na deterioração dessas características. O estudo utilizou um modelo acoplado de processos geoquímicos e geomecânicos para avaliar os efeitos da exposição ao CO<sub>2</sub>. Os resultados indicaram dois fenômenos principais que afetam a integridade da bainha de cimento: fissuração radial e compactação radial. No primeiro caso, a degradação das camadas externas do cimento sob altas tensões verticais e baixas tensões de confinamento radial leva ao surgimento de fissuras, aumentando a porosidade e facilitando a migração do CO<sub>2</sub>. No segundo processo, a compactação das camadas externas reduz a porosidade, limitando a difusão de fluidos e prolongando a durabilidade do cimento. A análise revelou que, sob máxima tensão radial, a compactação pode preservar a integridade do cimento por um período indefinido (no pior cenário, por mais de 1822 anos). Em contrapartida, a fissuração radial reduz progressivamente a vida útil do cimento com o aumento da profundidade, com uma perda de aproximadamente 39% para cada incremento de 425 m. Na profundidade de 2500 m e com uma espessura de cimento de 6 mm, o tempo mínimo estimado para falha foi de 37 anos. Esses achados ressaltam a

importância da compactação radial como um fator determinante para mitigar o vazamento de  $\text{CO}_2$ , especialmente em menores profundidades, garantindo maior viabilidade do armazenamento de carbono a longo prazo.

Zhang et al. (2022b) realizaram experimentos de simulação para analisar o processo de carbonatação e as mudanças de fase na pasta de cimento de poços de petróleo sob condições de alta e ultra-alta temperatura. O estudo investigou as variações no desempenho do cimento e na sua composição em função de diferentes parâmetros de influência, além de desenvolver um modelo preditivo mais adequado para aplicações práticas em engenharia. Os resultados revelaram que, após a exposição ao  $\text{CO}_2$ , houve uma significativa redução do conteúdo de C-S-H nos produtos de hidratação, resultando na formação de  $\text{C}_2\text{SH}$ , um composto com menor capacidade de cimentação. Quando a pasta de cimento foi exposta a uma solução úmida rica em  $\text{CO}_2$ , a reação inicial entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na superfície da pasta gerou uma grande quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , levando à fragmentação da textura superficial do cimento. Com o consumo do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na superfície, o  $\text{CO}_2$  passou a reagir com o C-S-H, formando cristais volumosos de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  amorfo, ambos com fraca capacidade de cimentação, comprometendo significativamente a resistência à compressão do cimento. Além disso, a corrosão da pasta de cimento sob ultra-alta temperatura seguiu um padrão distinto daquele observado em temperaturas médias e baixas. À medida que a temperatura aumentava, a influência do meio corrosivo ácido enfraquecia gradualmente, possivelmente devido à aceleração do processo de hidratação completa do cimento. No entanto, a frente de degradação do meio ácido demorava mais tempo para se desenvolver. A evolução das fases e o mecanismo de corrosão também apresentaram características diferenciadas em comparação com ambientes de temperatura mais baixa, destacando a complexidade das interações químicas nesses cenários extremos. A alta pressão e a alta temperatura (HPHT) facilitam a taxa de ataque da degradação do cimento na presença do  $\text{CO}_2$  (Omosebi et al., 2017a; Bihua et al., 2018; Bagheri et al., 2018; Srivastava et al., 2019; Peng et al., 2022). Vários mecanismos estão envolvidos no processo de degradação. Entender a dinâmica desses mecanismos possibilita o estreitamento do processo de controle e seleção dos aditivos químicos apropriados que podem minimizar o ataque do dióxido de carbono. Omosebi et al. (2017b) em outro estudo realizado revisou os mecanismos de degradação do cimento e apresentou o resultado de um estudo experimental desenvolvido para

entender como esses mecanismos de degradação controlam o comportamento do cimento após a exposição à salmoura carbonatada sob condição de alta pressão e temperatura, ver Figura 2.12.

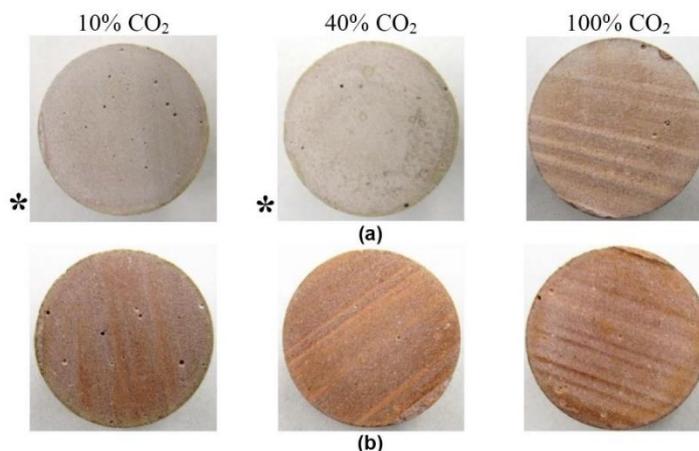


Figura 2.12 - Degradação visual: (a) cimento Classe G; (b) cimento Classe H após a exposição do CO<sub>2</sub> dissolvido em solução salina (Omozebi et al., 2017a).

Conclusivamente constatou-se que nas condições agressivas e severas de fundo de poço, a pasta de cimento exibiu um comportamento eficaz quando hidratada e carbonatada, mas perdeu sua integridade quando outros mecanismos ocorreram. A pasta de cimento exposta à salmoura saturada com CO<sub>2</sub> sofre uma combinação de processos que incluem hidratação e retração química, expansão e pressurização induzida termicamente, transformação estrutural de silicatos de cálcio, descalcificação, carbonatação, bicarbonatação e lixiviação mineral. A reação de carbonatação melhora a resistência mecânica, mas reduz a porosidade e a permeabilidade. As reações de bicarbonatação e lixiviação aumentam a porosidade e a permeabilidade levando à perda de resistência mecânica. Esses mecanismos ocorrem simultaneamente. Os resultados indicaram que a bainha de cimento é quimicamente degradada quando exposta à salmoura carbonatada sob condições extremas, ver Figura 2.13.

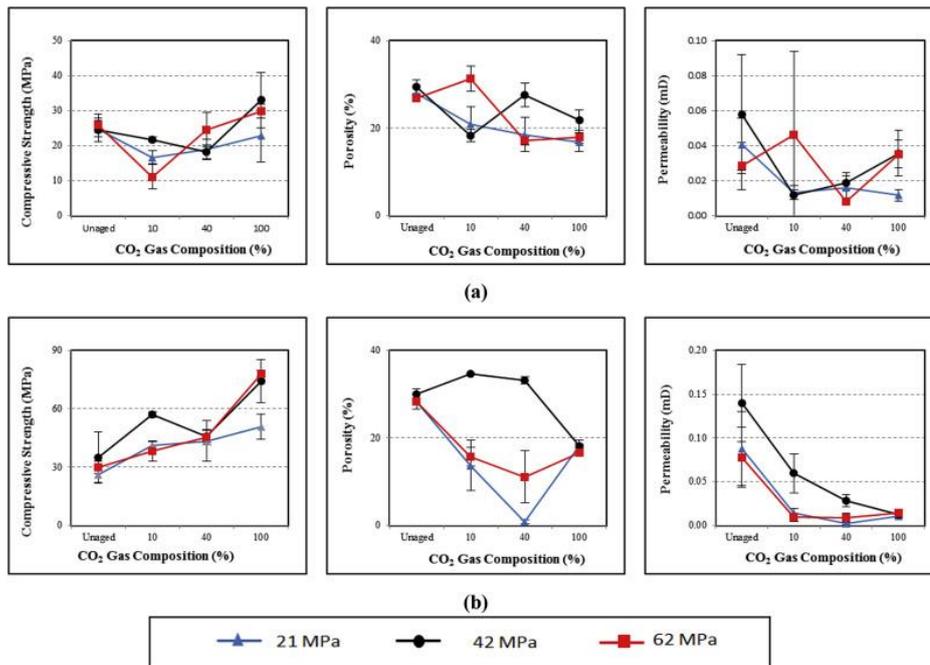


Figura 2.13 - Efeito da degradação do CO<sub>2</sub> na resistência à compressão, porosidade e permeabilidade do: (a) cimento Classe G; (b) cimento Classe (H) (Omosebi et al., 2016).

Peng et al. (2022) avaliaram a resistência anticorrosiva do cimento de poço de petróleo modificado com resina epóxi à base de água, devido às suas propriedades mecânicas superiores e elevada resistência à corrosão. O estudo analisou o comportamento do cimento em meios ácidos, considerando tanto a fase gasosa, com a introdução de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em um ambiente com pequena quantidade de água, quanto a fase líquida, em que as amostras foram imersas em água antes da injeção dos gases e pressurização a 10 MPa a 90 °C. Os resultados demonstraram uma melhoria significativa na resistência à corrosão do cimento modificado, com taxas de perda de resistência de 9,8% e 1,2% e profundidades de corrosão de 3,1 mm e 10,6 mm após 30 dias em fase líquida e gasosa, respectivamente. Em comparação, o cimento sem resina epóxi apresentou perdas mais elevadas, atingindo 32,1% e 17,6%, e profundidades de corrosão de 16,1 mm e 36,6 mm sob as mesmas condições. Análises microscópicas confirmaram que a resina epóxi atua preenchendo os poros do cimento, melhorando sua compactação estrutural e formando um filme polimérico tridimensional que isola o material do meio ácido, o que reforça seu potencial como solução eficaz para aumentar a durabilidade do cimento em ambientes agressivos.

Os dados publicados sobre os mecanismos de degradação de materiais à base de cimento expostos a ambientes H<sub>2</sub>S foram reportados por (Lecolier et al., 2006,

2008; Kutchko et al., 2011; Jacquemet et al., 2012; Li et al., 2015; Yin et al., 2024). A sulfetação é um dos mecanismos envolvidos no processo de deterioração do cimento em contato com o ácido sulfídrico (Omosebi et al., 2017b; Yin et al., 2024). A sulfetação ocorre quando o  $H_2S$  reage com os produtos contendo ferro da hidratação do cimento (ferritas) para formar sulfetos (Jacquemet et al., 2008; Omosebi et al., 2016; Xu et al., 2018). A presença de  $H_2S$  também pode desencadear a lixiviação de íons  $Ca^{2+}$  de CH e C-S-H. O ácido sulfídrico reage principalmente com as ferritas, aluminatos e  $C_2S$  não hidratado em cimentos para formar etringita, pirita e gesso. A reação de aluminoferrita de tetra cálcio ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  ou  $C_4AF$ ), um material do clínquer em cimento em pó, com ácido sulfídrico forma a pirita (Jacquemet et al., 2008; Robin et al., 2020; Yin et al., 2024). Minerais expansivos, como etringita secundária e gesso, também podem ser formados pela reação do ácido sulfídrico com componentes menores no cimento hidratado. A expansão excessiva da etringita, pirita e gesso podem resultar na formação de microfissuras e, assim, aumentar as propriedades de transporte e reduzir a resistência mecânica (Wang, 1994; Irassar et al., 2003; Schmidt et al., 2009; Omosebi et al., 2017b; Peng et al., 2022). A temperatura, a pressão, a concentração de ácido e teor de cloreto influenciam na taxa de degradação da pasta de cimento. A solubilidade do  $H_2S$  diminui com o aumento da temperatura. No entanto, os íons se difundem mais rápido à medida que a temperatura aumenta. Assim, o efeito da temperatura na degradação da pasta de cimento na presença de  $H_2S$  é duplo. Glasser (1996); Morales et al. (2003) descobriram que o ataque do sulfato ao cimento diminui com o aumento da temperatura. Isso foi atribuído a uma redução na formação de etringita secundária. A etringita é instável em altas temperaturas e se dissolve acima de  $88\text{ C}^\circ$  ( $190\text{ }^\circ\text{F}$ ), assim, reduzindo as tensões mecânicas muitas vezes desencadeadas por sua formação. De acordo com a Lei de Henry, a solubilidade do  $H_2S$  aumenta com o aumento da pressão, resultando em uma maior concentração de ácido sulfídrico disponível para reação com compostos de cimento (Omosebi et al., 2017b; Saji & Umoren, 2020). Da mesma forma, alto teor de gás  $H_2S$  resulta em maior solubilidade. Isso resultaria em maior degradação do cimento. Segundo Omosebi et al. (2017b), à medida que a temperatura aumenta, a presença de  $H_2S$  geralmente mostra mais impacto na perda de resistências mecânicas e aumento nas propriedades de transporte do cimento Classe G do que o cimento Classe H. Assim, o efeito de  $H_2S$  é mais significativo no cimento Classe G. Em alta

temperatura, a presença de  $H_2S$  não desempenha um papel importante na degradação do cimento. Em uma investigação experimental conduzida por (Kutchko et al., 2015), o estudo focou na preparação e manutenção de experimentos de exposição ao gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e fluidos contendo  $H_2S$ , sob condições simuladas de poço profundo. Para tal, formulações de cimento puro de Classe H e cimentos com adição de pozolana foram submetidas a cura sob condições de fundo de poço, seguidas de exposição ao  $H_2S$  por 28 dias, a  $50^\circ C$  e 15 MPa. A exposição simulou poços que entraram em contato com injeção de gás ácido, resultando em alterações físicas e químicas significativas no cimento, como a formação de sulfato e descalcificação. A exposição ao  $H_2S$  degradou significativamente o cimento puro Classe H, levando à formação de gesso e perda de integridade estrutural. Em contraste, cimentos com cinzas volantes mantiveram parte da integridade, sugerindo que a adição de pozolana melhora a durabilidade do cimento. Essa melhoria é atribuída à reação pozolânica, que forma hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) secundário e hidratos de silicato de aluminato de cálcio, resultando em uma matriz mais resistente quimicamente. Portanto, cimentos com pozolana mostraram-se benéficos em ambientes de  $H_2S$ .

Li et al. (2015) conduziram uma investigação sobre a corrosão do cimento de poço de petróleo sob exposição a gás sulfídrico ( $H_2S$ ) úmido e salmoura rica em  $H_2S$ , utilizando amostras unidirecionais. Através de análises de resistência à compressão, microdureza, porosidade, permeabilidade a gás, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (XRD), compararam os efeitos do ataque de  $H_2S$  nos dois cenários de exposição. Os resultados demonstraram que as propriedades mecânicas e hidráulicas das amostras diminuíram em ambos os casos, devido a alterações mineralógicas induzidas pelo  $H_2S$ , o que pode comprometer a integridade da bainha de cimento e permitir vazamentos de  $H_2S$ . A corrosão e a degradação foram mais severas na salmoura do que no gás úmido, devido à formação de uma camada densa de gesso na superfície do cimento no cenário de gás, que inibiu a penetração do  $H_2S$ . Em contraste, a salmoura resultou em uma seção de sílica gel amorfa porosa. A pesquisa enfatiza a importância de considerar o ambiente de corrosão do poço ao projetar sistemas de cimento e avaliar a integridade da bainha em condições de reservatório de gás sulfuroso, e aponta a necessidade de estudos adicionais sobre os efeitos da camada de gesso na integridade de longo prazo da bainha de cimento.

Segundo Xu et al. (2018) desenvolveram um novo aditivo anticorrosivo para cimento enriquecido com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , projetado para resistir a condições de alta temperatura e pressão (HTHP-CRA). O aditivo, composto por nanosílica não cristalina, látex e resina na proporção de 1:4:1, foi formulado para melhorar a resistência do cimento exposto a misturas de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ , reduzindo sua permeabilidade e minimizando a formação de produtos de hidratação com baixo teor de Ca/Si. Os resultados experimentais demonstraram que a incorporação do aditivo aumentou significativamente a resistência à corrosão do cimento enriquecido com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conforme evidenciado pela análise da profundidade de corrosão e das propriedades mecânicas. Além disso, a avaliação da porosidade revelou que o HTHP-CRA reduziu substancialmente a permeabilidade do material. As análises de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que o aditivo promove a conversão de produtos de hidratação de alto Ca/Si e alto  $\Delta G_r$  em fases mais estáveis, como  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5.5}$  ou  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ . O mecanismo anticorrosivo proposto baseia-se na redução da permeabilidade original, do conteúdo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e da formação de produtos de hidratação de pH elevado. Além disso, o aditivo atua preenchendo os poros interconectados e formando uma película protetora, reforçando a integridade do cimento em ambientes agressivos.

## **2.5 Integridade da pasta de cimentação de poços com adição de fibras**

Com o objetivo de alcançar o isolamento interfacial entre a formação geológica e a coluna de revestimento metálico, a pasta de cimentação de poços de petróleo precisa ter como características resistência mecânica, evitar a migração indesejável de fluídos entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço (ver Figura 2.14), proporcionar suporte à coluna de revestimento entre outros (Nelson, 1990).

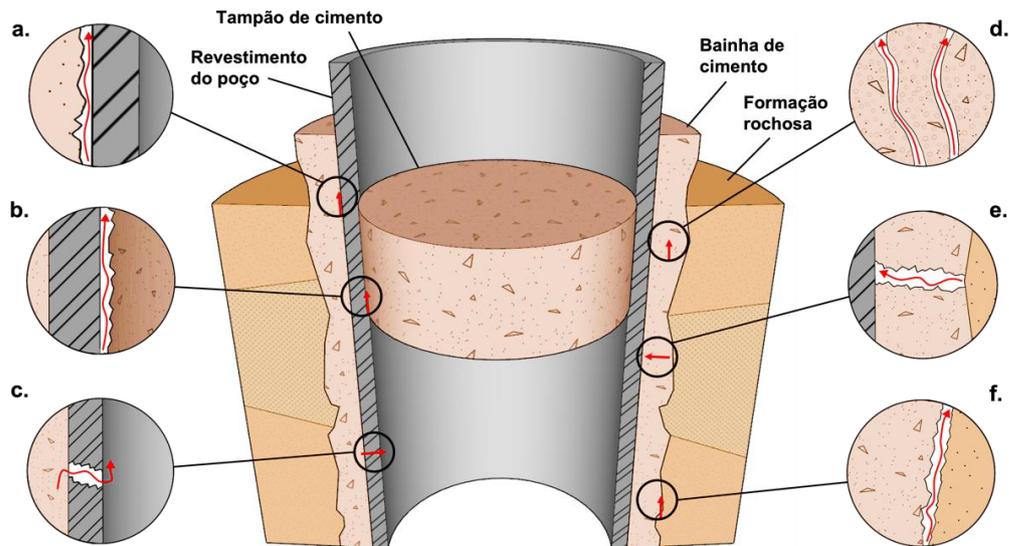


Figura 2.14 - Potenciais vias de vazamento em um poço de petróleo. (a) interface bainha de cimento e revestimento; (b) interface tampão de cimento e revestimento; (c) fissura no revestimento; (d) permeabilidade na bainha de cimento; (e) fratura na bainha de cimento; (f) interface rocha x bainha de cimento adaptado (Celia et al., 2005).

Para tanto, buscando potencializar as características mecânicas e de durabilidade que as bainhas de cimentação devem possuir pesquisadores têm feito uso de diversos tipos de fibras. Peyvandi et al. (2017) sugeriram o uso de nanoplaquetas de grafite (GnP) como reforço em nanoescala para estruturação das pastas de cimentação. O material proposto tem geometria que possibilita a melhoria das características de durabilidade da pasta de cimentação, tem melhora média da resistência à flexão e à tração e, também, possibilitou ganhos significativos nas propriedades do cimento quanto à dispersão uniforme. McElroy et al. (2021) pesquisaram sobre a inclusão de nanofibras de óxido de alumínio (ANFs) como elemento para providenciar significativa performance mecânica. Os resultados foram positivos no quesito dispersão das nanofibras na pasta de cimento bem como o aumento da resistência à compressão comparado com as pastas sem a inclusão das nanofibras. Foi constatado neste estudo que o aumento da concentração das nanofibras resulta na aglomeração das mesmas e, conseqüentemente, na fragilidade das propriedades mecânicas das amostras de pastas de cimento. Uma das características alcançadas com a inclusão das nanofibras de óxido de alumínio foi a diminuição do módulo de elasticidade e o aumento do coeficiente de Poisson. De acordo com os autores esse mecanismo possibilita que a pasta de cimento resista a maiores deformações compressivas e trativas impostas pelo revestimento metálico. Zhu et al. (2020) propuseram a utilização das fibras de Wollastonita e de carbono

para melhorar efetivamente a performance das pastas de cimento. O estudo avaliou a micro morfologia, as propriedades mecânicas e o comportamento de tensão por deformação. Os resultados dos experimentos mostraram que o hibridismo entre as fibras de Wollastonita e de carbono melhoraram as propriedades mecânicas das pastas de cimento pela ancoragem e aderência das fibras. A inclusão das fibras também proporcionou o aumento substancial da deformação e a diminuição do módulo de elasticidade. Zhang et al. (2020) utilizaram apenas as fibras de Wollastonita como reforço estrutural das pastas de cimento para poços de petróleo. Nesse estudo foram avaliadas as resistências à compressão, flexão e tração das pastas com o reforço fibroso. Os resultados obtidos desta pesquisa comparando com as pastas sem a inclusão das fibras evidenciaram o aumento das resistências mecânicas da pasta de cimento curadas com sete dias. A tenacidade da pasta de cimento com a adição de quinze por cento de Wollastonita aumentou. A inclusão das fibras de Wollastonita teve uma boa adesão quando observada pela análise microestrutural da interface cimento e fibra. A adesão foi devido à presença de ligações químicas que possibilitou uma adesão interfacial forte, logo a geração e propagação de fissuras nas pastas de cimento foi restringida. Além disso, as fibras proporcionaram uma melhora na distribuição de poros da pasta de cimento, deixando a pasta mais compactada. Yang & Deng (2018) propuseram uma nova hibridização de fibras para aplicação em pastas de cimento para poços de petróleo utilizando fibras PET e filamentos de  $\text{CaCO}_3$ . O objetivo da pesquisa foi desenvolver um compósito com o melhor custo-benefício que aumente a resistência às fissuras em multi-escalas devido a diferença de tamanho, diâmetro e módulo de elasticidade entre as fibras e os filamentos permitindo assim uma interação efetiva com micro e macro fissuras em vários estágios de carregamento. Nessa pesquisa foram estudadas as propriedades químicas, microestruturais e mecânicas das pastas de cimento com o reforço híbrido. Os resultados obtidos indicaram que a utilização do hibridismo das duas fibras na pasta de cimento aumentou as resistências à tração e flexão, mas houve uma diminuição da resistência à compressão. Zhang et al. (2021) propuseram o estudo do efeito das propriedades mecânicas e microestruturais do hibridismo das fibras de basalto e de carbono na pasta de cimento. A mistura das fibras na pasta de cimento mostrou que o uso de ambas pode significativamente aumentar às resistências à compressão e tração da pasta de cimento comparando com as pastas sem a inclusão dessas fibras. O estudo também

mostrou que uma dosagem de ambas as fibras permite a pasta de cimento ter um comportamento mais dúctil com maior pico de resistência à compressão para as pastas curadas com três dias. As fibras são inertes e não interferem no processo de hidratação da pasta de cimento. A fibra de basalto tem maior colaboração nos ganhos de resistência à compressão que a fibra de carbono e, nos ganhos de resistência à tração, a fibra de carbono tem maior influência que a fibra de basalto. Por fim, a pesquisa menciona que a melhoria das propriedades mecânicas do compósito dependerá principalmente da ligação das fibras, da deflexão das fissuras e da aderência das mesmas à matriz da pasta de cimento. Livio et al. (2018) propuseram a utilização de fibras poliméricas inclusas no cimento de poços como suporte para evitar o descolamento da bainha de cimentação do revestimento metálico devido ao efeito da retração que é responsável pelo surgimento de microfissuras no cimento e, conseqüentemente, danos à durabilidade e integridade dos poços de petróleo e gás (ver Figura 2.15). Foi constatado com o estudo que a inclusão das fibras proporciona o controle da expansão do cimento, minimiza a criação de canal e migração de fluidos, mantém as propriedades mecânicas do cimento endurecido necessárias para a integridade do cimento. Foi constatado que as fibras aumentam a resistência à tração da pasta de cimento, aumentam a ductilidade da bainha de cimentação e, também, não reagem quimicamente com a água e o cimento nem afetam os projetos das pastas de cimentação de poços.

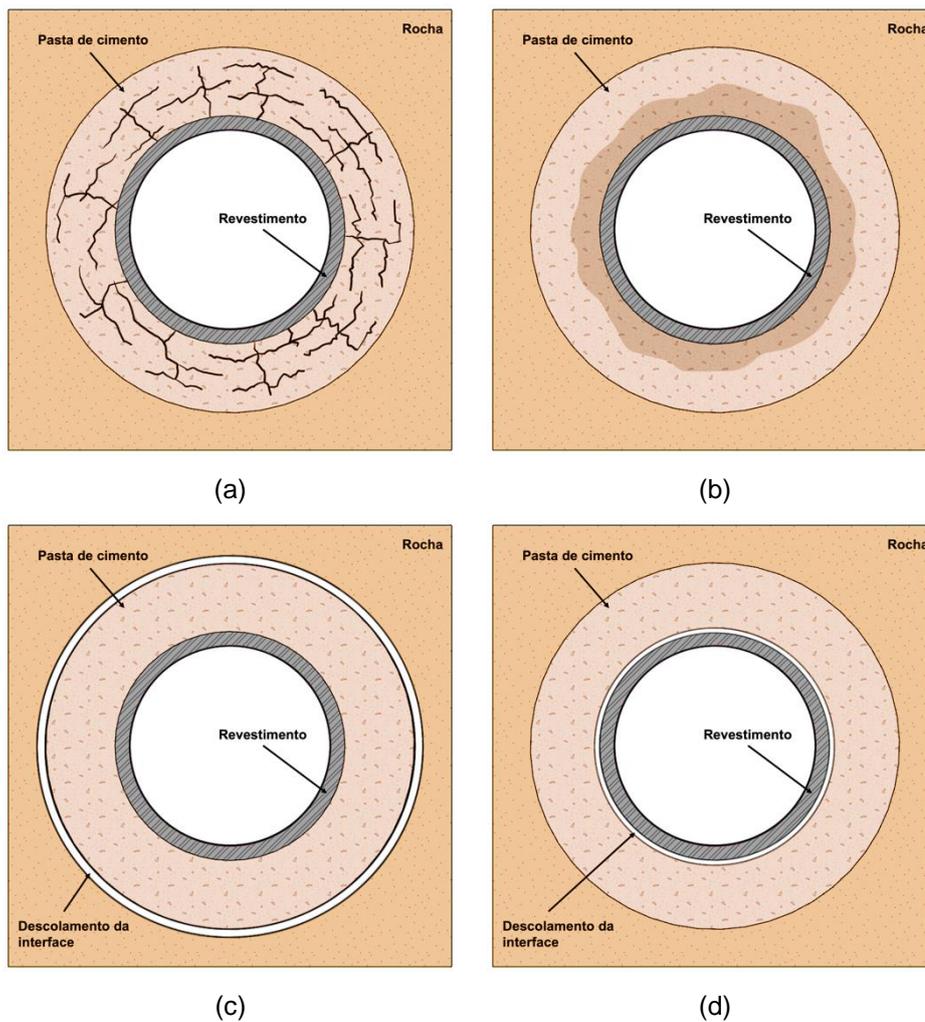


Figura 2.15 - Danos gerados quando ocorre ruptura da bainha de cimento: (a) fraturas; (b) deformação plástica; (c) descolamento na interface rocha/pasta; e (d) descolamento na interface pasta/revestimento, adaptado (Ramanathan, 2014).

Mahmoud & Elkatatny (2019) avaliaram o uso de fibras sintéticas de polipropileno para mitigar a perda de resistência do cimento classe G em condições de alta temperatura. Foram observadas as mudanças na resistência à compressão, tração e permeabilidade das amostras de cimento em duas condições de cura: cenário 1 - temperatura de 38°C e durante 28 (vinte e oito) dias; cenário 2 - temperatura de 38°C durante 25 (vinte e cinco) dias, mais 03 (três) dias a 300°C. Chegou-se à conclusão que as amostras curadas do cenário 1, a inclusão das fibras melhorou as resistências da pasta de cimento e diminuiu sua permeabilidade e, com o aumento da concentração de fibras, esse valor tendia a aumentar a resistência e diminuir a permeabilidade. A segunda condição de cura, cenário 2, houve também uma melhoria das resistências à tração e à compressão da pasta de cimento, no

entanto, com o acréscimo de fibras os valores da permeabilidade tendiam a aumentar. Isto porque com a elevação da temperatura as fibras de polipropileno tendem a se degradar.

## **2.6 Reologia da pasta de cimentação de poços com adição de fibras de PVA**

A cimentação é uma operação crucial realizada em um poço de petróleo. O objetivo da pasta de cimento é ancorar e dar suporte à coluna de revestimento, evitando a migração de fluidos entre as várias zonas permeáveis encontradas no poço (Nelson, 1990; Vrålstad et al., 2016b). Conseqüentemente, o objetivo principal do material de barreira é suportar tensões *in situ*, gradientes de temperatura e exposição a vários agentes químicos, mantendo sua integridade estrutural e durabilidade a longo prazo para selar rotas de fuga potenciais de forma eficaz (Vrålstad et al., 2016b). Para melhorar as características mecânicas e de durabilidade que as bainhas de cimento devem possuir, vários estudos foram conduzidos envolvendo a incorporação de vários tipos de fibras como mencionado no subitem 2.4 dessa pesquisa. Os materiais cimentícios geralmente apresentam comportamento frágil com baixa resistência à tração e capacidade de deformação limitada (Yao et al., 2003; Brandt, 2005; Bentur & Mindess, 2006; Vandewalle, 2007). Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade das bainhas de cimentação, estudiosos no assunto têm utilizado vários tipos de fibras. A fibra de álcool polivinílico (PVA) foi escolhida para este estudo devido às suas propriedades mecânicas, aderência com a pasta cimentícia e flexibilidade transversal, reduzindo assim o impacto reológico em comparação com fibras mais rígidas. É bastante delicado distinguir entre fibras rígidas e não rígidas. Por exemplo, embora o módulo de Young do carbono seja quase o mesmo que o módulo de Young do aço, a maioria das fibras de carbono de alta razão de aspecto não são rígidas devido ao seu formato alongado. Além disso, embora uma fibra pareça rígida no ar ou na água, ela não pode ser considerada rígida quando afundada em uma suspensão cimentícia altamente viscosa e concentrada. Um critério adequado que permita a distinção entre fibras rígidas e não rígidas deve, portanto, levar em conta o módulo de Young do material da fibra, o formato da própria fibra e a consistência do material cimentício no qual ela é misturada. Martinie et al. (2010) propuseram na sua pesquisa o estudo da reologia de materiais cimentícios com

reforço fibroso. A partir de fenômenos físicos envolvidos na formação de uma rede de contato entre inclusões esféricas simples eles descreveram uma rede de contato entre fibras rígidas dentro do material. Após essa descrição, eles propuseram um critério permitindo a distinção entre fibras rígidas e flexíveis e apresentaram uma previsão da quantidade crítica de fibras que levariam ao aumento considerável da tensão de escoamento de uma pasta de cimento, argamassa ou concreto. Essa flexibilidade facilita os processos de mistura e bombeamento quando as fibras são dispersas na pasta de cimento. Desse modo, caracterizar a reologia da pasta de cimento para entender como esse material se comporta pensando nas operações como tampões de cimento para abandono de zonas não produtivas se faz necessário. Visto que esse processo requer o lançamento da pasta de cimento para interrupção da comunicação hidráulica entre o fundo do poço e a superfície. Por tanto, o efeito que as fibras exercem na viscosidade do fluido precisa ser caracterizado e avaliado para que as interações com a pasta de cimento sejam benéficas e não afetem a bombeabilidade e a colocação do cimento dentro do poço. Contudo, a adição até mesmo de uma pequena concentração de fibras a um fluido pode alterar significativamente suas propriedades reológicas (Butler & Snook, 2018; Strednak et al., 2018). A pasta de cimento em estado fresco está em constante mudança até o seu endurecimento em definitivo. É nessa janela de evolução de um fluido viscoso para o um material sólido que as propriedades reológicas são determinadas. Desta forma, alguns autores se propuseram a investigar diferentes protocolos para determinar a reologia da pasta de cimento (Mbasha et al., 2015; Rodrigues et al., 2017b). O conhecimento das propriedades reológicas da pasta de cimento fornece ao operador da atividade de cimentação dados necessários para o sucesso da operação (Mbasha et al., 2015). A curva de escoamento (flow curve) é a informação mais básica e usual obtida com medições reológicas e ela fornece informações sobre o comportamento do fluido em fluxo estável para alguma faixa de tensão de cisalhamento ou taxa de cisalhamento (Rodrigues et al., 2017b). Lima et al. (2023) estudaram os efeitos da adição de diferentes concentrações de fibras de PVA a uma pasta de cimento classe G de poço de petróleo. Foi observado um aumento da viscosidade efetiva da pasta de cimento com o aumento do teor de fibra, embora o impacto tenha sido menor para a menor concentração de fibra utilizada (semidiluída). O estudo considerou as seguintes concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5% de fibras de PVA para determinação das curvas de fluxo. Sun et al. (2017)

propuseram a utilização de nanofibras de celulose (CNFs) em combinação com nanoplaquetas de grafeno (GNPs). A inclusão das nanofibras e o grafeno possibilitaram a redução da viscosidade de cisalhamento, um aumento das tensões de escoamento da pasta fresca e ganho de resistência mecânica na compressão e na flexão. Sun et al. (2024) estudaram o uso de nanopartículas de nano-SiO<sub>2</sub> e fibras de PVA para investigar o efeito nas propriedades reológicas, trabalhabilidade e propriedades mecânicas dos materiais a base de cimento. As relações de função do conteúdo fibras e nanopartículas com parâmetros reológicos e de trabalhabilidade, parâmetros reológicos com resistência à compressão foram estabelecidos separadamente. Os resultados indicaram que as fibras de PVA tiveram influência negativa nas propriedades reológicas e na trabalhabilidade dos materiais a base de cimento. Enquanto isso, as propriedades reológicas com a inclusão das nanopartículas primeiro aumentaram e depois diminuíram com o aumento da sua concentração. Liu et al. (2023) apresentaram o uso de nanofibrilas de celulose como aditivo em pasta de cimento para poços de petróleo e avaliaram os efeitos nas propriedades reológicas, o tempo de espessamento e a resistência à compressão da pasta de cimento para poços de petróleo. A pesquisa concluiu que com o aumento da concentração das nanofibrilas de celulose, a fluidez e o índice de espalhamento da pasta de cimento diminuíram, enquanto sua tensão de escoamento e consistência aumentaram. Quando a concentração das nanofibrilas aumentaram para 0,3%, a fluidez da pasta de cimento diminuiu de 27 cm para o intervalo de 13,5 a 17 cm. Com a concentração das nanofibrilas de 0,2%, a tensão de escoamento aumentou de 2,31 Pa para valores dentro da faixa de 9,84 a 18,40 Pa e seu índice de fluidez e consistência diminuíram de 0,85 Bc para valores dentro da faixa 0,41 a 0,56 e de 10,6 Bc para 28,0 Bc, respectivamente. Sun et al. (2017) propôs a combinação entre nanofibras de celulose e nanoplaquetas de grafeno para potencializar as pastas de cimento para poços de petróleo. Os autores avaliaram o comportamento reológico das pastas hibridizadas em três temperaturas (20, 40 e 60 °C). As pastas de cimento foram medidas e modeladas usando quatro modelos reológicos diferentes. Além disso, as propriedades térmicas, grupos funcionais de superfície, morfologia e desempenho mecânico dos compósitos foram caracterizados. A pasta hibridizada resultou no aumento das tensões de escoamento da pasta fresca e a temperatura influenciou significativamente nos valores da tensão de escoamento. Entre os quatro modelos reológicos utilizados, o modelo de Vom Berg apresentou o melhor

resultado de ajuste dos dados de reologia da pasta. A adição das nanofibras de celulose e nanoplaquetas de grafeno aumentou o valor do grau de hidratação da pasta de cimento. Tanto a resistência à flexão quanto a resistência à compressão dos compósitos foram melhoradas com o hibridismo. O mecanismo de reforço foi atribuído ao aumento do valor do grau de hidratação, à redução dos poros e ao efeito de ponte das nanofibras de celulose e nanoplaquetas de grafeno nos compósitos.

A caracterização da pasta de cimento quanto a sua trabalhabilidade e bombeabilidade, escoamento dentro do espaço anular, imiscibilidade da pasta e o fluido dentro do poço, a influência que a temperatura e pressão afetam no escoamento da pasta entre outros aspectos estão relacionados com a caracterização reológica da pasta de cimento no projeto de cimentação do poço. Sultangaliyeva et al. (2020) estudaram a influência de fibras flexíveis em pastas de cimento fresco e argamassas. A proposta do estudo foi ampliar a compreensão do efeito de fibras sintéticas flexíveis na reologia de suspensões à base de cimento fresco. Eles mediram a maneira como as fibras sintéticas aumentavam o limite de escoamento de várias pastas e argamassas de cimento fresco e por meio de análise de imagens buscaram visualizar a maneira como essas fibras eram deformadas em uma pasta fresca. Finalmente, eles propuseram um modelo físico simples que permitiu a previsão da conformação das fibras em função de sua geometria, suas propriedades elásticas e a reologia do material à base de cimento. Além disso, os resultados sugeriram que as fibras de polipropileno se deformam fortemente em materiais à base de cimento. Sua conformação final depende de seu comprimento, diâmetro e propriedades elásticas, mas também da consistência do material à base de cimento, no qual são dispersas. É relevante mencionar também que nos resultados obtidos sugeriram que a tensão de escoamento na origem da deformação das fibras não é a do fluido de suspensão, mas a da suspensão resultante composta tanto do fluido de suspensão quanto das próprias fibras. Como consequência, a conformação da fibra em sistemas concentrados depende da concentração da fibra. Essa característica não linear e acoplada impede a previsão exata e direta da amplificação da tensão de escoamento quando as fibras induzem uma mudança drástica nas propriedades reológicas.

### 3 Metodologia Geral da tese

Nesta tese, desenvolveu-se uma metodologia estruturada em três etapas principais, com o objetivo de avaliar a durabilidade e as propriedades reológicas da pasta de cimento em condições extremas.

Na primeira etapa, foi formulada uma pasta de cimento classe G, não comercial, estabilizada com aditivos específicos para controle de filtrado e redução de espuma. Dois grupos de corpos de prova cilíndricos dessa pasta foram expostos, durante três meses, a dois ambientes distintos: o primeiro contendo salmoura saturada com gás  $H_2S$  e o segundo, salmoura saturada com gás  $CO_2$ . As exposições foram conduzidas em uma câmara de cura projetada para simular as condições de um poço a três mil metros de profundidade. Ao término do período de exposição, as amostras foram caracterizadas física, química e mecanicamente, com o intuito de se avaliar sua durabilidade frente aos ambientes agressivos.

A segunda etapa seguiu metodologia semelhante, porém com a incorporação de fibras discretas de PVA à formulação da pasta de cimento. Novamente, dois grupos de amostras foram submetidos às mesmas condições de exposição, agora pelos períodos de três e seis meses, permitindo uma análise mais aprofundada dos mecanismos de degradação da matriz cimentícia e das fibras. Para a exposição de maior duração, também foram moldados corpos de prova prismáticos, os quais foram submetidos a ensaios mecânicos com vistas à avaliação do desempenho em tração e flexão do compósito reforçado com fibras.

A terceira e última etapa concentrou-se na análise do comportamento reológico da pasta de cimento em seu estado fresco. Considerando que o processo de endurecimento inviabiliza determinadas medições ao longo do tempo, foi desenvolvido um fluido polimérico não newtoniano à base de Carbopol 980, cuja concentração foi ajustada de forma a reproduzir as características reológicas da pasta de cimento estabilizada. Esse fluido foi submetido à caracterização reológica, incluindo a adição de fibras de PVA. Para tal, realizou-se um estudo prévio com o objetivo de determinar a melhor estratégia de dispersão das fibras no meio polimérico. As medições reológicas foram realizadas em uma célula de medição

não convencional, especialmente projetada para acomodar a mistura de Carbopol com fibras, assegurando maior exatidão nos resultados obtidos.

Por fim, conduziram-se experimentos em escala de bancada para simular operações de abandono e tamponamento de poços cimentados (plug and abandonment – P&A). Nesses ensaios, utilizou-se um duto vertical de seção circular, visando avaliar o fluxo de troca devido à flutuabilidade entre o fluido superior (Carbopol, representando a pasta de cimento) e o fluido inferior (fluido de perfuração).

## **4 Comportamento mecânico triaxial de pastas de cimento classe G curadas em alta pressão e temperatura (HPHT) expostas a H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>**

Neste capítulo é apresentada a metodologia proposta para o estudo do comportamento mecânico das pastas de cimento classe G quando expostas a condições extremas de pressão e temperatura bem como ao ambiente de degradação ácido, tais como, salmoura saturada em dióxido de carbono e ácido sulfídrico. Serão apresentados também os resultados obtidos, tanto quantitativos como qualitativos, e a discussão acerca dos resultados encontrados.

Este capítulo está publicado na revista *Geoenergy Science and Engineering*, intitulado: *The influence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> on the triaxial behavior of class G cement paste under elevated temperature and pressure.*

### **4.1 Introdução**

Uma vez que o revestimento de aço tenha sido colocado no poço, uma mistura de pasta de cimento é injetada para ocupar o espaço anular entre os revestimentos ou entre o revestimento e a formação rochosa circundante. Com o tempo, a pasta de cimento solidifica gradualmente, formando uma bainha de cimento que assume um papel crítico na garantia da integridade do poço. Esta bainha de cimento serve para vários propósitos importantes, como: fornecer isolamento zonal, proteger o revestimento contra corrosão e oferecer suporte mecânico (Nelson & Guillot, 2006). Como resultado, o objetivo principal do material de barreira é resistir as tensões in-situ, gradientes de temperatura e exposição a vários agentes químicos, mantendo sua integridade estrutural e vedando efetivamente possíveis caminhos de vazamento (Vrålstad et al., 2016b). A falha em manter a integridade da bainha de cimento pode levar à pressurização do anel, migração de gás para formações mais rasas ou para a superfície e, em casos específicos, até mesmo uma explosão, causando danos significativos à infraestrutura (Agofack et al., 2019).

Até hoje, vários pesquisadores continuam a explorar o desempenho das pastas de cimento em condições de fundo de poço, com o objetivo de compreender os

fatores que influenciam a eficácia do material de barreira. Em circunstâncias em que a pasta de cimento encontra soluções contendo gases como  $H_2S$  e  $CO_2$ , as características de longo prazo do material podem sofrer alterações prejudiciais. Essas mudanças podem se manifestar mecanicamente, resultando na redução da rigidez; quimicamente, por meio de modificações nos produtos de hidratação do material; e fisicamente, por um aumento da porosidade do material e da permeabilidade do sistema (Zhang et al., 2014; Omosebi et al., 2016). Consequentemente, devido principalmente à expansão da investigação no domínio da CCS (captura e armazenamento de carbono), a investigação de como as pastas de cimento respondem aos processos de degradação induzidos por soluções saturadas com determinados tipos de gases tem ganhado uma importância cada vez maior (Agbasimalo & Radonjic, 2012; Omosebi et al., 2015; Tiong et al., 2022).

A maioria das pesquisas sobre as interações químicas entre  $CO_2$ , salmoura e materiais de barreira de poços centrou-se principalmente em cimentos Portland comuns, uma vez que eles são amplamente empregados na construção de poços e em operações de tamponamento e abandono e são reconhecidos por sua reatividade em ambientes ricos em  $CO_2$  (Carey et al., 2007a; Mason et al., 2013; Huerta et al., 2014). Pesquisas anteriores validam que reações envolvendo fases sólidas contendo cálcio, particularmente hidróxido de cálcio (CH), e salmoura saturada com  $CO_2$  ocorrem rapidamente, e a alteração dos produtos de hidratação do cimento é limitada pela difusão de reagentes e produtos (Kutchko et al., 2011). Isto leva à formação de frentes de reação distintas dentro do cimento, resultando em várias zonas, incluindo cimento inalterado, uma zona empobrecida de hidróxido de cálcio, uma zona de carbonato de cálcio e uma zona de silicato amorfo residual (Walsh et al., 2014a; Carroll et al., 2016).

De acordo com Carroll et al. (2016) e Papadakis et al. (1992a), a introdução de  $CO_2$  no sistema tem vários efeitos, incluindo a redução do pH e a dissolução de diversas fases do cimento. Essas fases abrangem hidróxido de cálcio (CH), hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), monossulfato (AFm), trissulfato (AFt) e katoíta. Notavelmente, monossulfatos e trissulfatos apresentam composições que podem variar entre seus componentes de alumínio e ferro, o que impactará nos processos de dissolução (Baur et al., 2004). Em termos de taxas de dissolução, o CH geralmente se dissolve significativamente mais rápido que o C-S-H, e esta dissolução acelerada do hidróxido de cálcio desempenha um papel importante na

formação da zona esgotada do CH (Gali et al., 2001; Baur et al., 2004). Além disso, a zona de carbonato de cálcio se materializa à medida que os íons de cálcio dos minerais do cimento se dispersam para longe do cimento não afetado, enquanto o ácido carbônico migra para a região empobrecida de CH. Este processo leva à precipitação de calcita ou uma combinação de calcita, aragonita e vaterita (Šavija & Luković, 2016).

As propriedades iniciais do cimento, especificamente a relação entre o conteúdo inicial de hidróxido de cálcio (CH) e a porosidade, desempenham um papel crucial na determinação da taxa de dissolução. Quando o cimento é rico em CH, resulta em frentes difusivas localizadas por precipitação de calcita. Este processo reduz significativamente a porosidade, eventualmente fazendo com que o espaço dos poros fique obstruído e impedindo maior penetração de ácido. A diminuição da porosidade está ligada à deposição de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e a formação de  $\text{CaCO}_3$  tende a ocorrer principalmente dentro dos poros menores, facilitada pela melhor condensação da água (Arandigoyen et al., 2006a). De acordo com Arandigoyen et al. (2006a), isso, por sua vez, leva a um deslocamento da curva de distribuição do tamanho dos poros em direção a diâmetros menores e a uma redução do volume total de poros por grama de pasta. Além disso, a carbonatação da pasta de cimento Portland contribui para a diminuição da conectividade dos poros (Han et al., 2015). Por outro lado, há alguns casos em que ocorre o alargamento da rede de poros, e isso pode ser atribuído à geração de sílica gel extra através da decomposição do hidrato de silicato de cálcio (Ngala & Page, 1997). Notavelmente, as pastas de cimento misturadas contêm quantidades marcadamente reduzidas de hidróxido de cálcio (CH) devido a reações pozolânicas com cinzas volantes ou reações hidráulicas com escória de alto forno e, conseqüentemente, esta redução no conteúdo do CH contribui para o aumento da estrutura de poros nessas pastas (Šavija & Luković, 2016).

Diferentemente da discussão sobre o  $\text{CO}_2$ , a informação disponível sobre a degradação de materiais à base de cimento em ambientes com  $\text{H}_2\text{S}$  é notavelmente limitada (Lecolier et al., 2008). A sulfetação é um dos processos ocorridos na deterioração do cimento quando exposto ao ácido sulfídrico (Zhang et al., 2014; Omosebi et al., 2017b). Este fenômeno ocorre quando o  $\text{H}_2\text{S}$  reage com componentes de ferro resultantes da hidratação do cimento, conhecidos como ferritas, levando à formação de sulfetos (Jacquemet et al., 2008; Omosebi et al.,

2016). Além disso, o  $H_2S$  também pode induzir a lixiviação de íons  $Ca^{2+}$  de CH e C-S-H. O ácido sulfídrico reage principalmente com ferritas, aluminatos e  $C_2S$  (silicato dicálcico) não hidratado no cimento, gerando etringita, pirita e gesso. A alumino-ferrita tetracálcio ( $C_4AF$ ), constituinte do clínquer de cimento, reage com o ácido sulfídrico para formar pirita (Jacquemet et al., 2008). Além disso, minerais expansivos, como etringita secundária e gesso, podem se formar quando o ácido sulfídrico reage com componentes menores do cimento hidratado. Portanto, a expansão excessiva desses minerais pode levar ao desenvolvimento de microfaturas, consequentemente aumentando a permeabilidade e diminuindo a resistência mecânica (Wang, 1994; Irassar et al., 2003; Schmidt et al., 2009; Omosebi et al., 2017b).

Fatores como temperatura, pressão, concentração de ácido e teor de cloreto impactam significativamente na taxa de degradação da pasta de cimento. A solubilidade do  $H_2S$  diminui com o aumento da temperatura; paradoxalmente, entretanto, os íons se difundem mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta. Portanto, o efeito da temperatura na degradação do cimento na presença de  $H_2S$  é ambivalente. Morales et al. (2003) e Glasser (1996) observaram que o ataque do sulfato ao cimento diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído a uma redução na formação de etringita secundária. Vale a pena notar que a etringita é instável em temperaturas elevadas e se dissolve acima de  $88^\circ C$  ( $190^\circ F$ ), aliviando as tensões mecânicas frequentemente causadas pela sua formação. De acordo com a Lei de Henry, a solubilidade do  $H_2S$  aumenta com o aumento da pressão, resultando em uma maior concentração de ácido sulfídrico disponível para reação com compostos de cimento (Omosebi et al., 2017b; Saji & Umoren, 2020). Da mesma forma, níveis elevados de gás  $H_2S$  levam ao aumento da solubilidade, resultando em degradação mais significativa do cimento. Omosebi et al. (2017b) descobriram que, à medida que a temperatura aumenta, a presença de  $H_2S$  geralmente tem um impacto mais pronunciado na redução da resistência mecânica e no aumento da permeabilidade no cimento Classe G do que no cimento Classe H. Contudo, em altas temperaturas, a presença de  $H_2S$  não desempenha um papel crucial na degradação do cimento, como mencionado anteriormente.

Quando se trata de comportamento mecânico, as forças exercidas sobre um poço são cruciais para determinar a probabilidade de um incidente de vazamento (Nelson & Guillot, 2006). As tensões do poço sofrem ajustes contínuos devido a

vários fatores, como variações de pressão de bombeamento ou vazamento, flutuações nas temperaturas subterrâneas ou mudanças naturais na subsuperfície (Carroll et al., 2016). Além disso, alterações na tensão do poço afetam significativamente o fluxo dinâmico de múltiplos componentes e fases dentro das fraturas (Walsh & Carroll, 2013). No caso de vazamento de gás ácido, esses gases interagem por meio de reações químicas entre cimento, aço, rocha e salmoura. As transformações químicas que ocorrem dentro das zonas de reação podem alterar as propriedades mecânicas da interface da fratura, levando potencialmente ao colapso da abertura da fratura (Walsh et al., 2014a, b). Dada a interdependência destes distintos processos, uma avaliação abrangente deve cobrir os efeitos integrados do comportamento mecânico e químico.

A interação entre transformações químicas e mecânicas está intrinsecamente ligada. As observações revelam que alterações químicas podem induzir mudanças nas tensões localizadas e nas distribuições de aberturas nas estruturas de revestimento de cimento (Jung & Um, 2013). Este fenômeno ficou evidente quando o carbonato de cálcio precipitou dentro de fraturas de amostras de cimento expostas a águas subterrâneas saturadas com CO<sub>2</sub> supercrítico (Jung et al., 2014). A precipitação de carbonato levou à abertura de certas fraturas devido à pressão induzida pela cristalização, ao mesmo tempo que isolou outras fraturas dentro do cimento. Este duplo efeito de abertura e isolamento da fratura resultou posteriormente em uma redução da permeabilidade. Da mesma forma, a pesquisa realizada por Zhang et al. (2013) demonstrou que as interações entre a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S têm um impacto significativo nas propriedades mecânicas do cimento exposto. Estas descobertas estão alinhadas com os efeitos da lixiviação de cálcio do cimento exposto a salmouras não carbonatadas (Ulm et al., 2003; Constantinides & Ulm, 2004).

Xie et al. (2008) também realizaram um estudo para explorar as propriedades químico-mecânicas da pasta de cimento Portland. Eles avaliaram o comportamento da pasta de cimento porosa quando submetida a tensões de compressão confinadas e descobriram que a deformação plástica da pasta de cimento porosa pode ser atribuída a dois mecanismos plásticos fundamentais: o mecanismo de colapso plástico dos poros, que predomina em altas pressões de confinamento, e o processo de cisalhamento plástico, que ocorre em pressões confinantes mais baixas. No entanto, é importante notar que a degradação química tem um impacto substancial

nas propriedades mecânicas da pasta de cimento, levando a uma redução significativa tanto da resistência mecânica como das tensões de escoamento plásticas. Como resultado, Xie et al. (2008) afirmaram que a degradação química tem vários efeitos notáveis na pasta de cimento, causando um aumento considerável da porosidade do material, resultando em uma perda significativa de resistência e rigidez, e induzindo uma sensibilidade à alta pressão.

Esses resultados ressaltam as múltiplas maneiras pelas quais a interação de alterações geomecânicas e geoquímicas acopladas nos materiais da barreira do poço governa a integridade de um poço e o risco de vazamento. Com base nisso, este estudo tem como objetivo investigar sistematicamente o impacto de amostras de cimento classe G curadas em elevada pressão e elevada temperatura quando expostas a ambientes contendo salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>. Para cumprir os objetivos do estudo, o programa experimental foi dividido em três seções, abrangendo uma caracterização inicial (porosimetria, microtomografia computadorizada e pH da salmoura), uma abordagem mecânica (ensaios de compressão uniaxial e triaxial) e uma avaliação química (X- difração de raios).

## 4.2 Pasta de cimento

Como mencionado no subsecção anterior, antes da operação de cimentação dos poços de petróleo algumas considerações devem ser observadas para a execução de um bom projeto de cimentação (Nelson & Cementing, 1990). A partir dessas considerações é planejado qual o tipo de pasta que será empregada na cimentação do poço. No entanto, o principal componente das pastas de cimento utilizadas na cimentação de poços de petróleo é o cimento Portland, água e outros aditivos.

Na presente pesquisa, foi utilizado o cimento classe G, cedido pela empresa Lafarge Holcim, produzido em sua fábrica na cidade de Cantagalo, no estado do Rio de Janeiro. A finura do *Blaine* é 2738 cm<sup>2</sup>/g, e a sua densidade é 3,19 g/cm<sup>3</sup>. Na Tabela 4.1 é apresentada a composição química e mineralógica do cimento. Cabe ressaltar que o teste de água livre para este lote de cimento utilizado (batelada 064) atingiu 5,02%, inferior ao resultado especificado em norma que é 5,90%.

Tabela 4.1 Composição química e mineralógica do cimento classe G utilizado e fornecido pela empresa Lafarge Holcim. Referência das normas NBR NM 14656 (1), ASTM C114 (2), NBR NM 13 (3), NBR NM 17 (4), NBR NM 15 (5) e NBR NM 18 (6).

Propriedades químicas	Valor	Especificações	Norma
SiO <sub>2</sub>	21,18	-	1, 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	-	1, 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	-	1, 2
CaO	64,48	-	1, 2
MgO	1,02	<6,0%	1, 2
SO <sub>3</sub> (total)	2,70	<3,0%	1, 2
CaO livre	0,42	<2,0%	1, 3
Na <sub>2</sub> O	0,26	-	1, 4
K <sub>2</sub> O	0,47	-	1, 4
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0,57	<0,75	1, 4
Resíduo indissolúvel	0,16	<0,75	1, 5
Perda ao Fogo	0,67	3	1, 6
C <sub>3</sub> S (API10A)	62	48-65	1, 2
C <sub>3</sub> S (NBR9831)	60	48-65	1, 2
C <sub>3</sub> A	2,4	<3,0	1, 2
C <sub>4</sub> AF	14	-	1, 2
C <sub>4</sub> AF+AC <sub>3</sub> A	19	<24	1, 2

#### 4.2.1 Processo de mistura da pasta de referência

Durante o processo de mistura da pasta de cimento, foi utilizada água deionizada e uma relação água/cimento de 0,44 foi mantida de acordo com as especificações descritas nas diretrizes (API 2011, 2013a) para o cimento classe G. Foram realizadas rigorosas avaliações de controle de qualidade da mistura de cimento, seguindo as recomendações da norma (API, 2011). Estas avaliações abrangeram exames de teor de água livre, tempo de espessamento e resistência à compressão após um período de cura de 8 horas. Os resultados resumidos dos testes de controle de qualidade do cimento são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Resultados dos testes de qualidade do cimento para pasta de cimento classe G de acordo com a especificação da (API, 2011).

API 10A ensaio	Valor	Especificações
Relação água/cimento	0,44	0,44
Água livre	5,02	<5,90%
Resistência à compressão Cura a 38°C	5,9 MPa	> 2,1 MPa
Resistência à compressão Cura a 60°C	15,7 MPa	> 10.3 MPa
Tempo de espessamento	97 min	90-120 min

Sendo assim, a formulação da pasta de cimento de referência é uma pasta de cimento estabilizada. A formulação dessa pasta foi desenvolvida por (Lima, 2022) na PUC-Rio com o emprego de aditivos químicos. Os aditivos utilizados foram Poval 49-88 S2 da empresa *Kuraray America Inc.* Trata-se de um aditivo para controle de perda de filtrado (*fluid loss*) a base álcool polivinílico (PVOH), e Basopur DF 5 da empresa *Basf*, que é um antiespumante (*defoamer*) a base de alcoxilato de álcool graxo.

A Tabela 4.3 apresenta as proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento de referência. As proporções dos aditivos são dadas com base na massa de cimento adotada (*bwoc – by weight of cement*).

Tabela 4.3 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento estabilizada (Lima, 2022).

Material	Massa (g)	Razão
Cimento Classe G	792	0,44 <i>a/c</i>
Água Deionizada	349	
Fluid loss - POVAL	3,168	0,4% <i>bwoc</i>
Defoamer - Basopour	0,792	0,1% <i>bwoc</i>

As pastas de cimento foram preparadas de acordo com a norma (API, 2011), considerando meticulosamente a sequência das etapas de mistura. Foi utilizado um misturador Chandler modelo 3260 de velocidade constante. O procedimento de mistura consistiu nas seguintes etapas: (a) adição de água e aditivos líquidos num recipiente de mistura; (b) combinação manual do cimento e dos aditivos em pó separadamente; (c) incorporação gradual da mistura seca num recipiente de mistura enquanto era mantida a velocidade constante de 4.000 rotações por minuto (RPM)

durante 15 segundos; (d) imediatamente após os 15 segundos iniciais, a velocidade atingiu 12.000 RPM e ficou por mais 35 segundos.

O equipamento utilizado para fazer a mistura foi o misturador da marca *Chandler Ametek*, modelo 3260 (Figura 4.1), capaz de misturar em velocidade constante, conforme recomendação da API.



Figura 4.1 Misturador da marca Chandler Ametek, modelo 3260, e materiais utilizados no processo de mistura das pastas de cimento de referência.

#### 4.2.2 Pasta de cimento com a inclusão de fibras de PVA

O processo de mistura da pasta de cimento com a inclusão de fibras de PVA também utilizou água deionizada e uma relação água/cimento de 0,44 foi mantida de acordo com as especificações descritas nas diretrizes (API-S-10<sup>a</sup>, 2011; API, 2013a) para o cimento classe G. Da mesma forma como foi seguido o procedimento adotado no subitem anterior, foram realizadas rigorosas avaliações de controle de qualidade da mistura de cimento, seguindo as recomendações da norma (API-S-10<sup>a</sup>, 2011). Estas avaliações abrangeram exames de teor de água livre, tempo de espessamento e resistência à compressão após o período de cura de 8 horas. Os resultados resumidos dos testes de controle de qualidade do cimento foram apresentados na Tabela 4.2 acima. Para este o segundo grupo de pasta de cimento utilizada no presente trabalho é uma pasta de cimento com inclusão de fibras. Ela foi confeccionada de acordo com os padrões da (API-S-10<sup>a</sup>, 2011) com adição de aditivos químicos e, também, com a adição das fibras de PVA. Essa fibras são

inertes e não interferem no processo de hidratação da pasta de cimento (Zhang et al., 2021). A Tabela 4.4 apresenta as proporções utilizadas na formulação da pasta com adição das fibras.

Tabela 4.4 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento com fibras de PVA de acordo com as recomendações da (API-S-10A, 2011).

Material	Massa (g)	Razão
Cimento Classe G	792	0,44 <i>a/c</i>
Água Deionizada	349	
Fluid loss - POVAL	3,168	0,4% <i>bwoc</i>
Defoamer - Basopour	0,792	0,1% <i>bwoc</i>
Fibras de PVA	3,9	0,5% <i>bwoc</i>

Da mesma forma como foram preparadas as amostras de referência descritas na subsecção anterior, a pasta de cimento com a adição de fibras passou por uma segunda etapa de mistura para dispersão das fibras de PVA. Para tanto, foi utilizado nesse processo de dispersão o misturador da fabricante IKA modelo EUROSTAR 60 Figura 4.2. Nesta última etapa as fibras foram adicionadas à pasta de cimento durante um intervalo de 1 min e depois dispersas por mais 4 minutos a uma velocidade constante de 500 RPM.



a



b

Figura 4.2 Materiais e equipamento utilizados no processo de mistura da pasta com a inclusão de fibras. (a) Misturador da marca Chandler Ametek, modelo 3260 e materiais utilizados no processo de mistura das pastas de cimento; (b) Fibras de PVA.

### 4.3 Processo de moldagem

Duas geometrias cilíndricas foram consideradas no processo de moldagem dos corpos de prova: a primeira com diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm para ensaios mecânicos; a segunda com diâmetro de 25,4 mm e altura de 50 mm para micro tomografia (microCT). A variação da geometria foi escolhida para obter maior resolução na aquisição das imagens de microCT. Todas as amostras foram curadas e submersas em água por 14 dias antes de iniciar o programa experimental. No décimo quarto dia, os corpos de prova foram retirados da água e levados para regularizar a superfície, a fim de manter o paralelismo entre a face superior e a face inferior. As amostras de referência foram devolvidas à água, enquanto as amostras para degradação passaram pelo micro tomógrafo para o escaneamento e foram então transferidas para a câmara de cura.

### 4.4 Metodologia

O procedimento de degradação das amostras consistiu em submetê-las a uma pressão de aproximadamente 20 MPa (3000 psi) e temperatura de 88 °C (190 °F), em uma câmara de cura por um período de três meses, enquanto imersas em solução salina, conforme especificado na Tabela 4.5. A saturação da salmoura com gases ácidos foi conduzida com base na Lei de Henry, de modo que a solução estivesse quimicamente equilibrada com os gases dissolvidos sob as condições impostas. Para o CO<sub>2</sub>, foi aplicada diretamente uma pressão parcial correspondente à sua saturação total na salmoura, assumindo-se 100% de saturação em volume. No caso do H<sub>2</sub>S, a saturação foi limitada a 1% em volume, sendo a pressão parcial calculada de forma a atingir uma concentração molar alvo, com base no coeficiente de Henry para o sistema em questão. Após atingir a pressão parcial correspondente ao H<sub>2</sub>S, a pressão total no sistema foi complementada com gás inerte (por exemplo, N<sub>2</sub>). As condições de pressão e temperatura foram selecionadas para simular um ambiente típico de poço petrolífero a uma profundidade de 3000 metros, de acordo com as recomendações da (API, 2013b), que considera um gradiente de temperatura de 2 °C/m.

Tabela 4.5 Composição da solução salina.  
Solução salina

Componentes	Valores	Concentração
	g	g/L
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	3889,0	555,6
CaCl <sub>2</sub> (anidro)	405,6	57,9
SrCl6H <sub>2</sub> O	14,8	2,1

As amostras foram moldadas inicialmente no Laboratório de Cimentação de Poços da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em colaboração com o Laboratório de Mecânica das Rochas e, posteriormente acondicionadas em uma autoclave do Instituto Nacional de Tecnologia (INT – Rio de Janeiro). A **Error! Reference source not found.**3 ilustra a autoclave usada para condicionamento das amostras durante a fase de degradação.

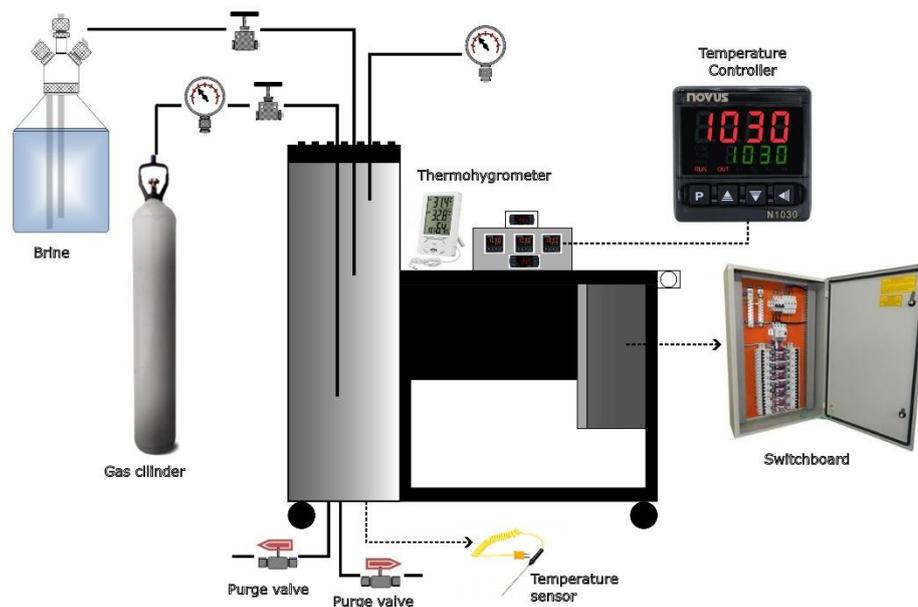


Figura 4.3 Esquema ilustrativo da autoclave do INT no Laboratório de Corrosão Sob Tensão por H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e Corrosividade - LAH2S utilizado para exposição das amostras.

É importante ressaltar que as amostras foram posicionadas sequencialmente em grupos de quatro corpos de prova, em sete camadas dentro da autoclave. Elas

foram espaçadas com placas plásticas inertes, conforme mostrado na **Error! Reference source not found.4.**

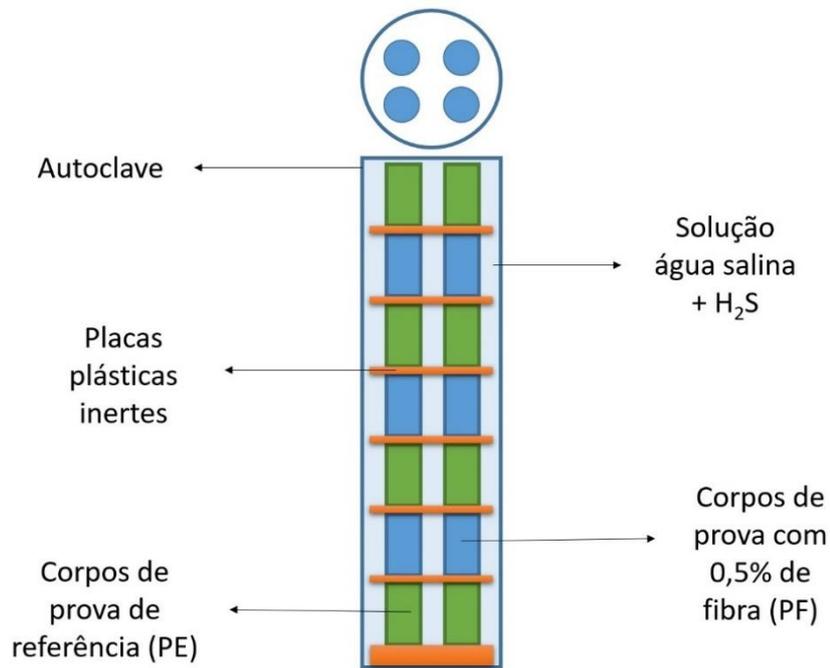


Figura 4.4 Disposição das amostras dentro da autoclave.

As amostras, com dimensões de 25,4 x 50 mm, foram novamente escaneadas no microtomógrafo do Laboratório de Microtomografia de Raios X da PUC-Rio para posterior avaliação dos impactos do processo de exposição das amostras. Amostras da solução de salina também foram coletadas para análise química e partículas solidificadas nas paredes das amostras de pasta de cimento foram coletadas, conforme ilustrado na **Error! Reference source not found.5.**

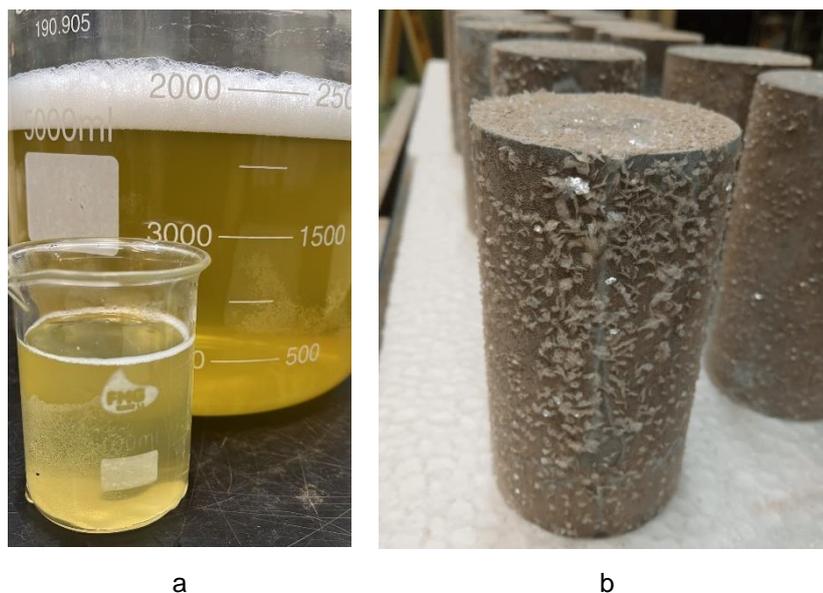


Figura 4.5 Amostras coletadas após o período de exposição na autoclave. (a) Solução coletada para análise química; (b) Cristais de sal depositados na superfície da amostra para análise de difração por raio-X (DRX).

Seguindo a descrição da Tabela 4.6, as amostras foram selecionadas para caracterização mecânica para abranger amostras de várias posições para cada pressão confinante aplicada.

A caracterização experimental com os testes nas pastas de cimento de referência e expostas aos agentes ácidos contemplaram ensaios de porosimetria, microtomografia (microCT), difração de raios X (DRX), medição de resistência à compressão não confinada (UCS) e um conjunto de testes de compressão confinados conduzidos em três níveis de pressões confinantes para cada grupo de amostras. Uma visão geral do programa de testes é apresentada na Figura 4.6.

Tabela 4.6 Descrição dos ensaios mecânicos realizados para cada nível de amostras posicionadas dentro da autoclave.

7°	I UCS	III 20 MPa_Referência
6°	I UCS	III 20 MPa_0,5% Fibra
5°	I UCS	
4°	I UCS	III 10 MPa_0,5% Fibra
3°	I UCS	III 40 MPa_Referência
2°	I UCS	III 40 MPa_0,5% Fibra
1°	I UCS	III 10 MPa_Referência

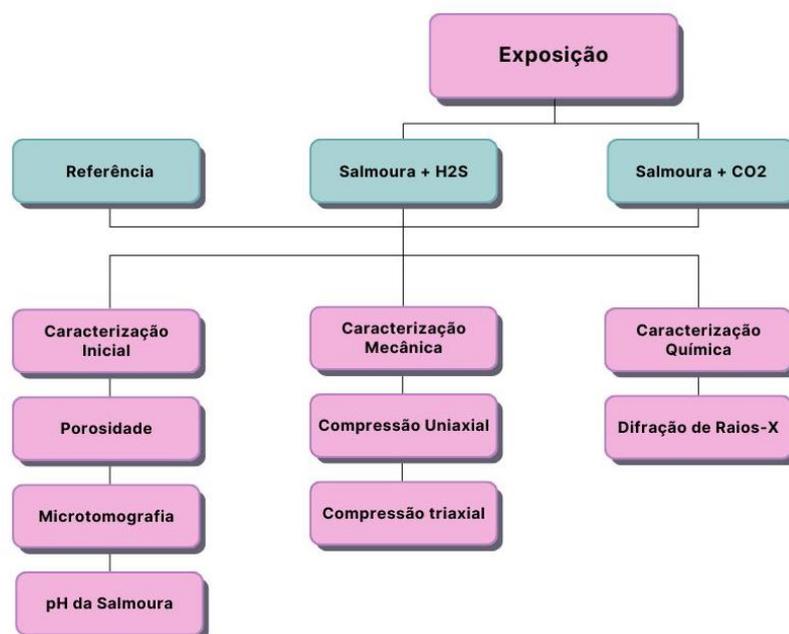


Figura 4.6 fluxograma do programa experimental.

## 4.5 Caracterização inicial

Uma caracterização inicial foi desenvolvida como forma de avaliar tanto as amostras quanto o fluido da câmara de cura antes e depois dos testes de exposição. O objetivo principal desta etapa inicial é gerar dados que possam ser empregados nas análises mecânicas e químicas que serão abordadas nas seções subsequentes. Portanto, a caracterização inicial foi dividida em três partes: a primeira sobre a análise da porosidade do material, que pode ser correlacionada com a progressão da frente de degradação na amostra; a segunda abordando os resultados da microtomografia para verificar se ocorreu algum dano à amostra devido ao

procedimento de degradação e produzir histogramas de distribuição de poros; e a terceira envolvendo medições do pH da salmoura utilizada na câmara de cura.

#### 4.5.1 Porosidade

A avaliação da porosidade foi realizada utilizando expansão de hélio, permitindo a medição dos volumes de grãos e poros das amostras. Inicialmente foi empregado o porosímetro de expansão de hélio Corelab Ultrapore 300. Foram preparadas três amostras para cada grupo de amostras de pasta de cimento (referência, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>), cada uma com diâmetro de 25,4 mm (1 polegada) e altura de 50 mm, destinadas exclusivamente para essas investigações. Para mitigar a influência da umidade nos resultados da medição, as amostras foram submetidas a um ciclo de secagem de 24 horas dentro de um dessecador sob pressão de vácuo de 760 torr. Esta metodologia já foi validada e utilizada em publicação anterior, conforme (Lima et al., 2022).

O sistema de expansão de hélio oferece versatilidade, permitindo a utilização tanto do modo de medição de volume de grãos, obtido pela colocação do material dentro de um recipiente de volume conhecido, quanto do modo de medição de volume de poros, facilitado pela conexão de um porta-núcleo. Cada corpo de prova foi submetido a um mínimo de três medições de volume de grãos. A permeabilidade limitada das amostras de cimento inviabilizou a determinação do volume de poros. Conseqüentemente, medições com paquímetro foram empregadas para calcular a porosidade usando grãos e volumes totais da amostra.

Os valores obtidos através das medições de porosidade das amostras de referência, expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S e o gás CO<sub>2</sub> são, respectivamente:  $7,11 \pm 0,27$ ,  $25,66 \pm 4,98$  e  $25,53 \pm 5,04$ . Os resultados indicaram que foi observado um aumento substancial dos valores de porosidade das amostras pós-exposição, independentemente do tipo de gás utilizado. De acordo com estudos anteriores Bruckdorfer (1986); Omosebi et al. (2017b), uma possível explicação para esse aumento de porosidade em amostras expostas à combinação de salmoura e CO<sub>2</sub> pode estar relacionada as reações de bicarbonato e processos de lixiviação, que aumentam a porosidade e a permeabilidade. No caso de amostras expostas à combinação de salmoura e H<sub>2</sub>S, a explicação pode estar associada à lixiviação de íons Ca<sup>2+</sup> das fases CH e C-S-H, bem como à reação do ácido clorídrico,

principalmente com ferritas, aluminatos e  $C_2S$  não hidratado (Jacquemet et al., 2008). Ambos os processos levam a uma perda de resistência mecânica, e este comportamento será discutido na seção de resultados e discussões.

#### 4.5.2 Microtomografia computadorizada de raio-X

O microtomógrafo de raios X Zeiss Xradia 510 Versa foi empregado para aquisição de imagens micro-CT, equipado com software de aquisição específico da Zeiss conhecido como Scout-and-Scan Control System. As condições de aquisição para cada amostra analisada foram as seguintes: uma lente 0,4X foi acoplada ao microtomógrafo, 1441 projeções com 1 s de intervalo de exposição e 140 kV/W de amostragem, o que resultou em um tamanho de pixel de 26  $\mu\text{m}$ .

Durante o processo de aquisição da imagem foi utilizado o filtro HE2, recomendado para amostras mais densas que necessitam de alta tensão de aquisição. A escolha do filtro é baseada no valor de transmissão, uma relação entre o sinal de raios X recebido com e sem a amostra em posição. Este filtro elimina raios X de baixa energia, preferencialmente absorvidos mais próximos da superfície da amostra. Essa absorção preferencial é conhecida como *Beam Hardening*, fenômeno que gera artefatos que degradam a imagem. No caso de amostras cilíndricas, como as utilizadas neste programa experimental, as bordas da amostra aparecem mais brilhantes, como se o material fosse mais denso e absorvesse mais radiação.

Dois softwares foram utilizados para processamento de imagens e análise digital: o FIJI/ImageJ de código aberto e o Dragonfly da Object Research Systems (ORS). O software FIJI/ImageJ foi empregado para as etapas de pré-processamento das imagens, enquanto o Dragonfly foi utilizado para segmentação.

A etapa inicial de processamento envolveu o ajuste do brilho e contraste da imagem usando a ferramenta brilho/contraste no FIJI/ImageJ. O ruído da imagem também foi corrigido usando *Non-Local Means Denoising*, um filtro que substitui a cor de um pixel por uma média de cores de pixels semelhantes variando um valor sigma Tabela 4.7. No entanto, pixels semelhantes não precisam estar fisicamente próximos, pois o filtro procura em uma ampla região da imagem todos os pixels que realmente se assemelham ao pixel a ser limpo. Assim, reduz o ruído da imagem preservando detalhes e estrutura.

Tabela 4.7 Resultados da microtomografia computadorizada de raio-X.

Amostras	Non-local means sigma	Intervalo de Threshold	Porosidade (%)
H <sub>2</sub> S - antes	5	0-170	0,07
H <sub>2</sub> S - depois	5	0-170	0,03
CO <sub>2</sub> - antes	5	0-170	0,10
CO <sub>2</sub> - depois	5	0-170	0,04

Após o pré-processamento inicial, a etapa subsequente foi a segmentação da região porosa das amostras de pasta de cimento. Inicialmente, esse processo envolve a definição de um limite abrangendo os pixels correspondentes aos poros, conforme Tabela 4.7. O resultado dessas etapas é uma imagem binária representando a região porosa da amostra, conforme apresentado nas Figura 4.7 e Figura 4.8. A análise de partículas usando o Dragonfly emprega Multi-Region of Interest (Multi-ROI) com base em componentes conectados. Esta técnica identifica e extrai características individuais dos poros de regiões segmentadas, que podem ser separadas ou agrupadas. Isto significa que, por exemplo, se dois poros se tocam, serão tratados como um único componente.

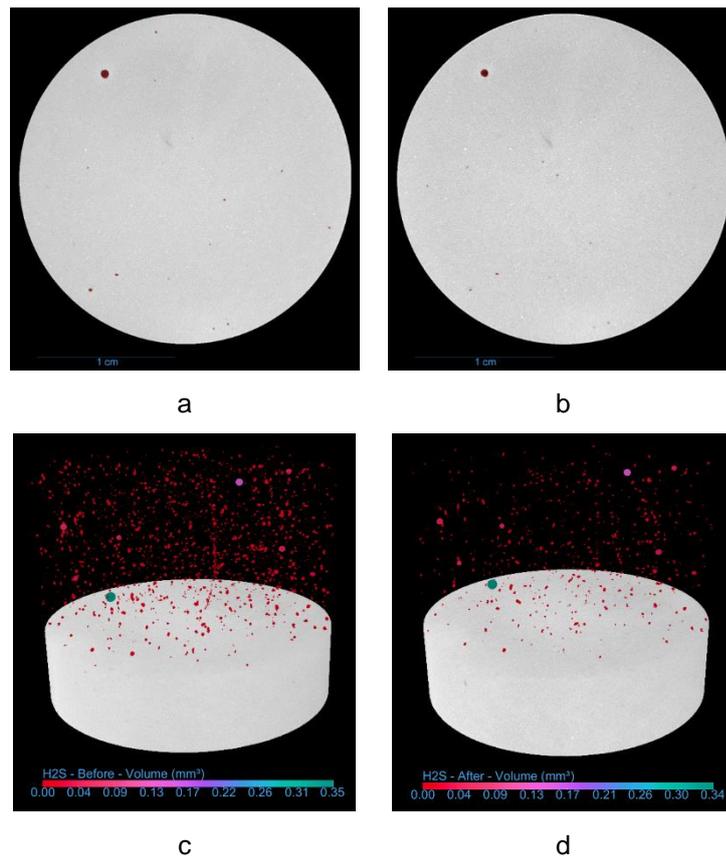


Figura 4.7 Integridade dos corpos de prova tomografados expostos a salmoura saturada com  $H_2S$ . (a) Fatia da amostra selecionada antes da exposição; (b) Fatia da amostra após a exposição; (c) Imagem segmentada antes da exposição; (d) Imagem segmentada após a exposição.

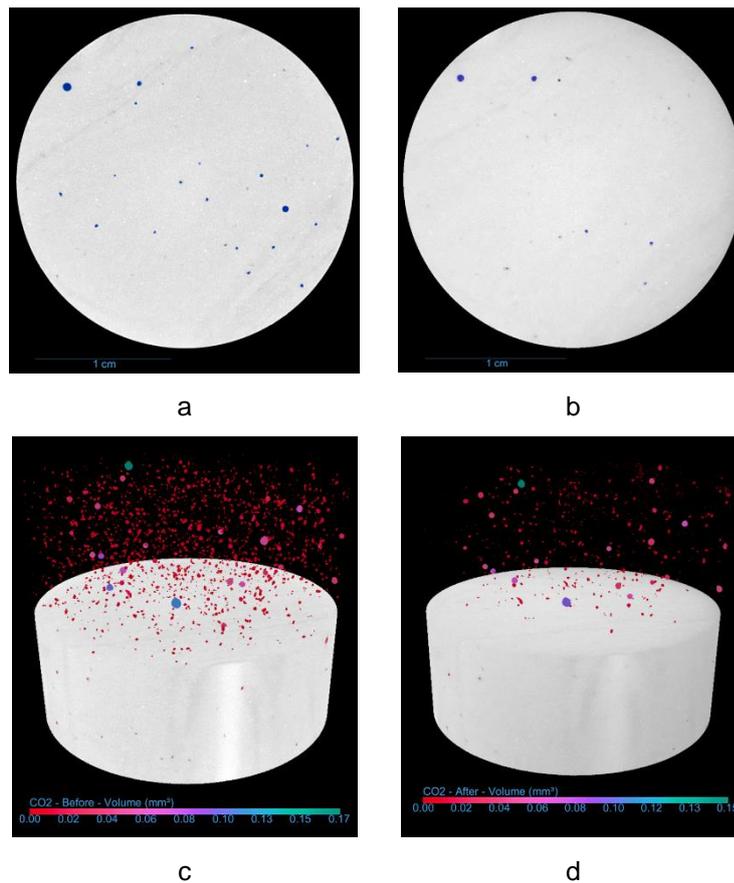


Figura 4.8 Integridade dos corpos de prova tomografados expostos a salmoura saturada com  $\text{CO}_2$ . (a) Fatia da amostra selecionada antes da exposição; (b) Fatia da amostra após a exposição; (c) Imagem segmentada antes da exposição; (d) Imagem segmentada após a exposição.

A Tabela 4.7 também apresenta os resultados da porosidade da amostra medida através da segmentação de imagens. Embora a porosidade obtida utilizando este método tenha sido significativamente menor do que a porosimetria de expansão de gás discutida anteriormente, as imagens fornecem uma base para análise quantitativa e qualitativa da rede de poros das amostras avaliadas. Vale ressaltar que a resolução das imagens microtomografadas influencia a diferença de porosidade medida pelas duas técnicas. Embora a porosimetria de expansão de gás possa medir poros maiores que  $0,0002 \mu\text{m}$ , a microtomografia só pode medir poros maiores que  $2 \mu\text{m}$  de largura, dependendo da tensão de aquisição e do tamanho da amostra. No caso das amostras utilizadas, com diâmetro de  $25,4 \text{ mm}$  (1 polegada), a largura mínima de poro medida foi  $52 \mu\text{m}$ , destacando ainda mais a disparidade de resolução entre as duas técnicas. Para melhor compreender esta diferença significativa na porosidade medida, uma amostra de referência foi selecionada para realizar um teste de porosimetria por intrusão de mercúrio e determinar a largura de

poro dominante nas amostras estudadas. Com base na Figura 4.9, pode-se concluir que a técnica por micro-CT carece de resolução suficiente para capturar a maioria dos poros existentes (0,04-0,2  $\mu\text{m}$ ), justificando assim a diferença significativa da porosidade dos resultados obtidos através de expansão de gás e análise de imagens.

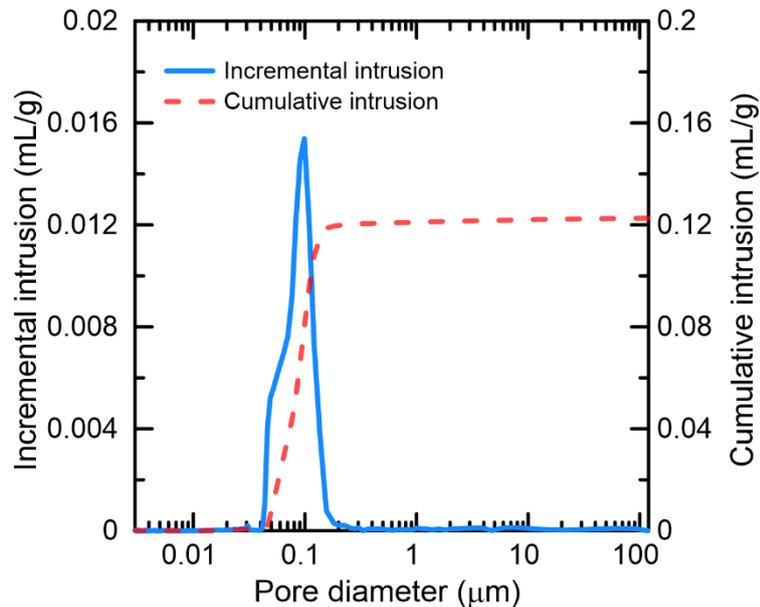


Figura 4.9 Porosidade medida por intrusão de mercúrio (Lima et al., 2022).

#### 4.5.3 Medição do pH das soluções

A etapa final desta caracterização inicial teve como objetivo avaliar o pH da solução de salmoura utilizada no processo de exposição da amostra. Conforme mencionado anteriormente, a solução de salmoura foi preparada de acordo com a composição descrita na Tabela 4.5. A solução de salmoura foi preparada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT – Brasil) e armazenada em recipiente cilíndrico de PVC. O pH da solução, antes de ser introduzida na autoclave, foi medido por meio de pHmetro Digimed, modelo DM-22, devidamente calibrado e etiquetado pelo órgão regulador brasileiro (INMETRO). O valor inicial registrado da solução foi 8,25 a uma temperatura de 25°C. Depois de expor o primeiro grupo de amostras à salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$ , a solução registrou um valor de pH de 12,53 a 25°C. Além da variação do pH, o líquido apresentou coloração amarelada, conforme mostra a Figura 3.10.

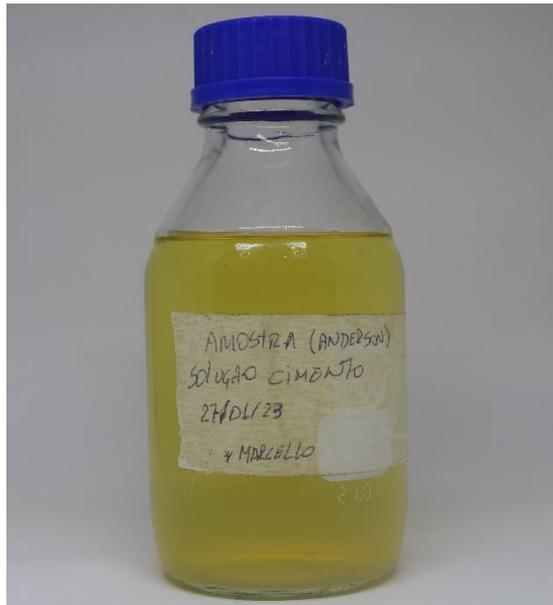


Figura 4.10 Coloração da amostra coletada para medição do pH após o período de exposição em salmoura saturada com  $H_2S$ .

Este valor indicou aumento da alcalinidade da solução após o período de exposição das pastas de cimento. A alteração da composição química dos materiais à base de cimento depende tanto da composição do cimento quanto do pH da solução ácida (Lecolier et al., 2006). Esse aumento do valor do pH também foi observado em experimentos conduzidos por Lende et al. (2021), que registrou valores de pH variando de 11,6 a 11,7 após dois meses de exposição.

Posteriormente, o segundo grupo de amostras foi exposto à salmoura saturada com gás  $CO_2$ . Semelhante ao grupo anterior, o pH da solução foi medido novamente após completar o período de exposição. O valor medido para esta amostra foi 7,18 a  $25^\circ C$ , com aparência transparente, conforme mostra a Figura 4.11. Assim, foi observada uma diminuição na alcalinidade do pH da solução, consistente com achados anteriores na literatura (Papadakis et al., 1992a; Šavija & Luković, 2016; Omozebi et al., 2017a; Li et al., 2021a).



Figura 4.11 Coloração da amostra coletada para medição do pH após o período de exposição em salmoura saturada com  $\text{CO}_2$ .

#### 4.5.4 Ensaio mecânico

Os testes mecânicos, abrangendo comportamento uniaxial e triaxial, foram realizados na máquina MTS modelo 815 Figura 4.12. Esta sofisticada máquina tem capacidade de carga de compressão de 2.700 kN e capacidade de pressão confinante de 82,7 MPa. Ela foi equipada com um controlador MTS Flex Test 60 com dois extensômetros axiais e um extensômetro circunferencial, facilitando a aquisição de dados e o controle do procedimento de teste.



Figura 4.12 Equipamento utilizado para os ensaios de compressão uniaxial e triaxial, MTS modelo 815.

Antes de iniciar os testes, uma preparação meticulosa da amostra foi realizada. Este procedimento envolveu a aplicação de fita isolante de silicone (self-fusion) e o uso de membrana termoretrátil (FEP). A membrana termoretrátil foi crucial para evitar o contato direto entre o fluido confinante e a amostra de teste, mitigando assim qualquer dano potencial que pudesse ter impactado negativamente no comportamento mecânico da amostra. Além disso, dois extensômetros axiais e um circunferencial foram fixados na amostra. Todos esses detalhes de preparação são apresentados na Figura 4.13.

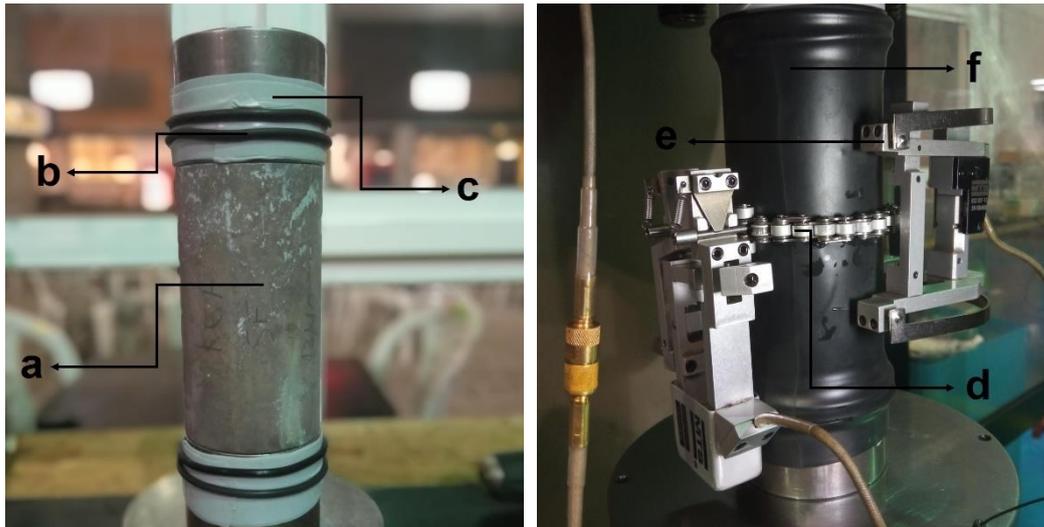


Figura 4.13 Preparação das amostras. (a) Amostra em preparação; (b) O'ring de vedação; (c) Fita de autofusão; (d) Corrente extensométrica; (e) Extensômetro axial; (f) Membrana termorretrátil.

No âmbito dos ensaios de compressão simples, foi implementado um protocolo específico. Aqui, o deslocamento circunferencial da amostra foi rigidamente definido em uma taxa de deformação de  $5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  até que o ponto de falha fosse detectado. Conforme destacado por Lima et al. (2023), esse controle por deslocamento circunferencial permite a aquisição do comportamento pós-pico das amostras de pasta de cimento, pois a falha ocorre de forma controlada. No caso dos ensaios confinados, o corpo de prova foi posicionado da mesma forma que nos ensaios de compressão simples. Posteriormente, a célula triaxial foi hermeticamente selada e, posteriormente preenchida com fluido Mobil Mobiltherm 605. Após o preenchimento completo da célula triaxial, a pressão de confinamento foi aplicada sistematicamente a uma taxa de 2,5 MPa/min, atingindo valores pré-determinados de 10, 20 ou 40 MPa. Cada uma dessas condições distintas de pressão confinante foi aplicada a um conjunto de três amostras distintas. Esses testes foram conduzidos sob condições categorizadas como não drenadas, em que o fluido dos poros permaneceu confinado dentro do volume da amostra. Vale ressaltar que esta condição tinha o potencial de impactar na resistência mecânica da amostra. Contudo, é pertinente mencionar que os autores já haviam explorado e abordado esse aspecto em suas pesquisas (Lima et al., 2022).

#### 4.5.5 Difração de raio-X (DRX)

Avaliações analíticas foram realizadas em amostras de pó extraídas de amostras de referência e degradadas, conforme Figura 4.14. Após a seleção dessas amostras, foi executado um cuidadoso procedimento de preparo das amostras, compreendendo as seguintes etapas: fragmentação das amostras em múltiplos pedaços com auxílio de um martelo, posteriormente redução do tamanho das partículas com auxílio de almofariz e pilão e peneiramento em peneira de malha 500. Ao completar este processo, as amostras em pó foram separadas para análise por difração de raios X (DRX) e armazenadas em pequenos recipientes (ependorf). Padrões de DRX de pastas de cimento classe G sob diversas condições foram capturados usando um difratômetro Bruker D8 Discover, empregando radiação Cu K $\alpha$  a 40 kV e 40 mA, com um filtro de Ni e um detector LynxEye. O padrão de difração foi registrado dentro da faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , utilizando um tamanho de passo de  $0,02^\circ$ . A duração da análise foi ajustada para produzir um mínimo de 5.000 contagens no pico mais proeminente.

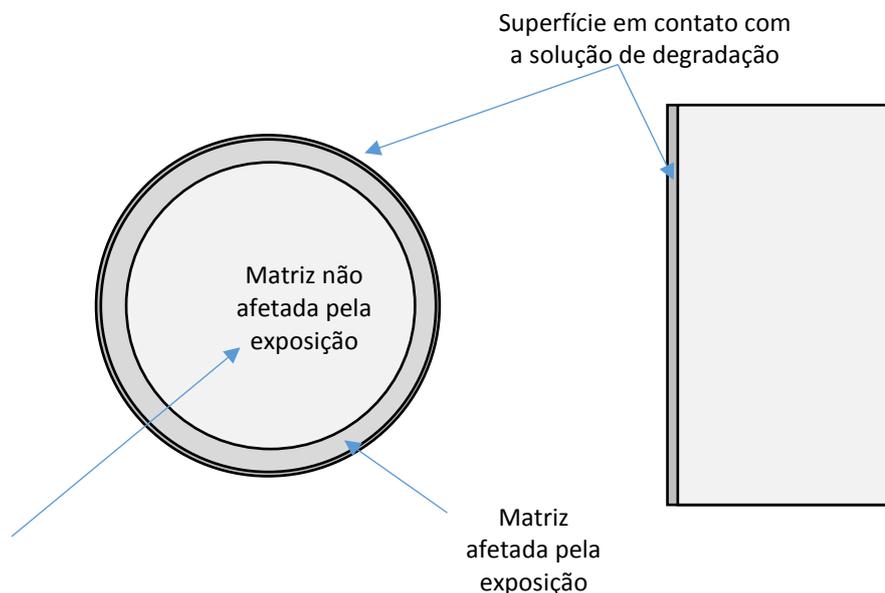


Figura 4.14 Descrição das amostras coletadas para análise de difração por raio-X.

O refinamento de Rietveld com parâmetros fundamentais foi empregado para a análise mineralógica quantitativa das amostras. Esta análise foi realizada utilizando o software TOPAS 5.0 da Bruker AXS da Alemanha. O método Rietveld (RM) foi utilizado para ajustar os modelos teóricos propostos aos dados experimentais através do método dos mínimos quadrados, continuando até que um critério de convergência aceitável fosse atendido. A qualidade dos dados foi avaliada por meio de parâmetros estatísticos, calculados conforme descrito em estudos anteriores (Protasio et al., 2021; Trindade et al., 2022).

## **4.6 Resultados e discussões**

### **4.6.1 Resistência à compressão simples (UCS)**

Os testes de compressão simples (não confinada) foram realizados após três meses de exposição das amostras em condições não drenadas para todas as amostras avaliadas. A convenção da mecânica das rochas foi adotada tanto nos ensaios de compressão não confinada quanto confinada, considerando as tensões e deformações compressivas como positivas. A Figura 4.15 apresenta os resultados de tensão versus deformação axial ( $\epsilon_{ax} = \epsilon_z$ ) e lateral ( $\epsilon_{lat} = \epsilon_x = \epsilon_y$ ) para deformações das amostras de referência e expostas salmoura saturada com os gases. A reprodutibilidade dos resultados foi significativa nos três grupos amostrais avaliados, resultando em baixo coeficiente de variação para resistência à compressão e propriedades elásticas estimadas, como módulo de Young e índice de Poisson.

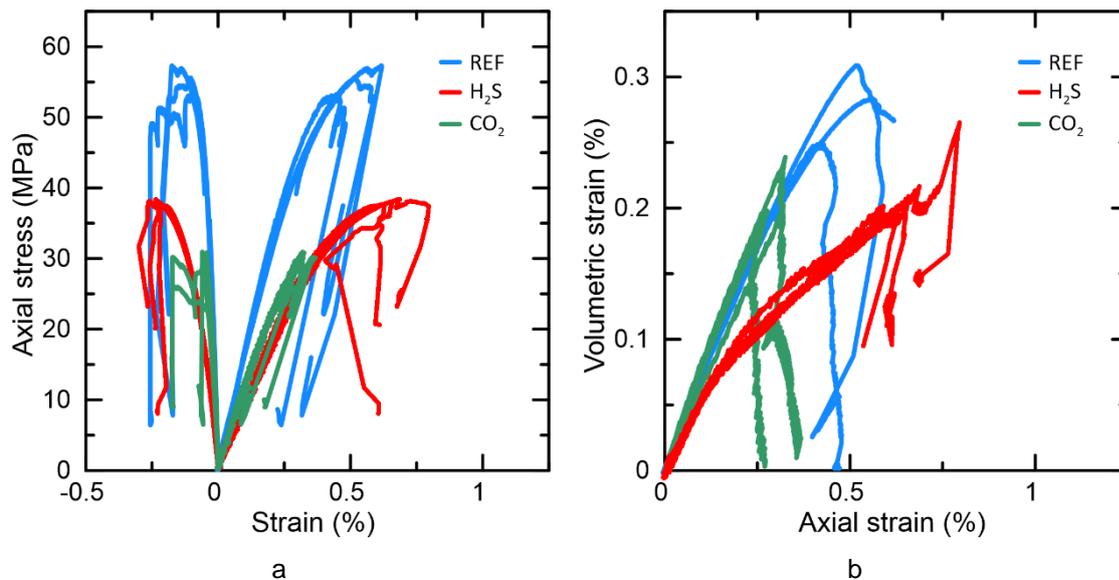


Figura 4.15 Medições de ensaio de compressão não confinada para os três grupos de corpos de prova ensaiados após 3 meses de exposição: (a) Tensão axial em função da deformação axial; (b) Deformação volumétrica em função da deformação axial.

O módulo de Young para as amostras foi estimado através de regressão linear para deformações axiais até 0,15%. Conforme observado na Figura 4.15, o módulo de Young médio para as amostras de referência foi de  $16,29 \pm 1,21$  GPa, o que superou os valores das amostras expostas, estimado em  $8,57 \pm 0,25$  GPa para exposição à salmoura saturada com gás  $H_2S$  e  $11,21 \pm 0,41$  GPa para exposição à salmoura saturada com gás  $CO_2$ . Esta faixa de valores de módulo de Young para a pasta de cimento de referência está alinhada com medições anteriores, conforme relatado por (Jimenez et al., 2019; Li et al., 2019; Lorenzoni et al., 2022; Lima et al., 2022, 2023). Além disso, uma diminuição do módulo de Young nas amostras expostas aos agentes ácidos é consistente com observações anteriores, conforme documentado em estudos como (Lécolier et al., 2007; Zhang et al., 2013; Omosebi et al., 2017b).

Desvios do comportamento linear inicial tornam-se aparentes em uma deformação axial de aproximadamente 0,2% para as amostras de referência, 0,15% para aquelas expostas à salmoura saturada com gás  $H_2S$  e 0,1% para aquelas expostas à salmoura saturada com gás  $CO_2$ . Além disso, a resistência à compressão simples dos três grupos de pastas de cimento apresentou variações significativas. As amostras de referência apresentaram resistência média de  $55,38 \pm 2,06$  MPa, enquanto a pasta de cimento exposta à salmoura saturada com gás  $CO_2$  apresentou aproximadamente metade deste valor, medindo  $29,82 \pm 1,87$  MPa, e ao  $H_2S$

registrou  $36,16 \pm 3,20$  MPa. Em cada grupo, todos os três corpos de prova testados sofreram ruptura abrupta após atingir o pico de carga de compressão, seguido por uma fase de comportamento tensão-deformação não linear, conforme discutido anteriormente por (Lima et al., 2022) e ilustrado na Figura 4.16.



Figura 4.16 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão simples.

A Figura 4.15b ilustra a relação entre a deformação volumétrica e axial medida. Neste contexto, a deformação volumétrica, denotada como  $\varepsilon_{vol}$ , é definida como  $\varepsilon_{vol} = \varepsilon_{ax} + 2\varepsilon_{lat}$ , onde  $\varepsilon_{ax}$  e  $\varepsilon_{lat}$  representam deformações axiais e laterais, respectivamente. Notavelmente, a pasta de cimento exposta ao gás  $CO_2$  exibiu menor deformação axial e volumétrica antes da falha, atingindo aproximadamente 0,3% de deformação axial e 0,25% de deformação volumétrica, em contraste com 0,5% e 0,3%, respectivamente, para o caso de referência. Por outro lado, para amostras expostas à salmoura saturada com gás  $H_2S$ , a deformação axial máxima antes da falha foi de 0,65%, superior ao valor das amostras de referência. Entretanto, a deformação volumétrica atingiu apenas 0,2%, registrando o menor valor de  $\varepsilon_{vol}$  entre os três grupos. Estas capacidades de deformação relativamente limitadas na ausência de confinamento alinham-se com pesquisas anteriores sobre pastas de cimento, conforme documentado por estudos como (Thiercelin et al., 1998a, b; Sakai et al., 2016; Li et al., 2019).

A Figura 4.15b também facilita a estimativa do índice de Poisson, denotado como  $\nu$ , usando a relação  $\varepsilon_{vol} = (1 - 2\nu)\varepsilon_{ax}$  para materiais de deformação elástica, onde as deformações volumétricas e axiais estão inter-relacionadas. Conseqüentemente, o coeficiente de Poisson é determinado a partir da inclinação da curva linear na Figura 3.15b. Para as amostras de referência, o  $\nu$  calculado é  $0,15 \pm 0,001$ , enquanto para amostras expostas à salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$ , é  $0,14 \pm 0,041$ , e para aquelas expostas à salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$ , é  $0,22 \pm 0,006$ . Notavelmente, a influência da exposição ao gás  $\text{H}_2\text{S}$  no índice de Poisson efetivo é significativa, paralelamente ao seu impacto no Módulo de Young. Por outro lado, as amostras de referência e expostas à salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$  exibem índices de Poisson semelhantes, apesar de uma diminuição de 30% no módulo de Young.

#### 4.6.2 Resistências à compressão triaxial

Os gráficos das medições de tensão versus deformação das pressões confinantes de 10 MPa, 20 MPa e 40 MPa são mostrados na Figura 4.17.

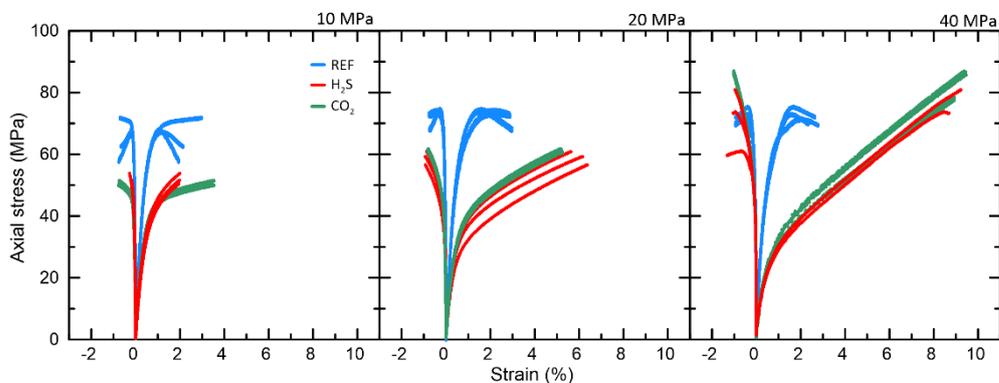


Figura 4.17 Gráficos de tensão versus deformação das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.

Pode-se observar que para a pressão confinante de 10 MPa houve uma redução da tensão limite das amostras que foram expostas ao ambiente de degradação próximo de 30% em relação ao valor registrado pelas amostras não degradadas. Quanto a ductilidade das amostras até o instante do critério de término do ensaio foi obtida uma deformação axial próxima de 3% para todos os grupos de amostras. Por outro lado, observou-se que para a pressão confinante de 20 MPa houve a manutenção da tensão limite para as amostras de referência e um ligeiro

ganho de resistência das amostras degradadas comparado com as medidas obtidas no ensaio com confinamento de 10 MPa e, também, foi possível observar um aumento da ductilidade das amostras que sofreram exposição. Quando as amostras foram ensaiadas com pressão confinante de 40 MPa, as amostras de referência mantiveram o seu limite de resistência, em contrapartida, as amostras expostas ao ambiente de degradação tiveram significativo aumento da tensão limite de modo a superar os valores das amostras não expostas. A ductibilidade das amostras expostas neste último caso aumentou, com valores registrados superiores aos dos ensaios com confinamento de 20 MPa. A tendência para a continuidade do endurecimento por deformação e a falta de um nível de tensão desviadora final, claro sob pressão confinante, está provavelmente ligada à compactação e fechamento de poros dentro das amostras (Xie et al., 2008; Yurtdas et al., 2011, 2021; Jia et al., 2017; Lima et al., 2022). Todos os grupos de amostras exibiram falhas bem definidas dos planos em condições de teste não confinadas. Contudo, nenhum plano de falha por cisalhamento foi observado nas amostras ensaiadas por compressão triaxial.

Um resumo das propriedades elásticas medidas é apresentado na Tabela 4.8, incluindo o módulo de Young (E) e o índice de Poisson ( $\nu$ ) e a relação entre a pressão confinante e a tensão máxima do ensaio de compressão simples,  $P_c/T_{max}$ .

Tabela 4.8 Propriedades elásticas.

Amostra	Pressão confinante	E	$\nu$	$P_c/T_{max, UCS}$
Referência	0	16,3	0,15	0,00
	10	15,7	0,10	0,18
	20	14,9	0,09	0,36
	40	14,7	0,11	0,72
H <sub>2</sub> S	0	8,5	0,24	0,00
	10	9,6	0,08	0,26
	20	8,2	0,08	0,53
	40	6,0	0,03	1,05
CO <sub>2</sub>	0	11,1	0,15	0,00
	10	10,5	0,14	0,37
	20	8,7	0,10	0,73
	40	6,7	0,04	1,47

Observou-se que os módulos de elasticidade para as pastas de cimento expostas aos agentes de degradação tiveram redução dos valores em relação as amostras de referência. Os valores dos módulos foram reduzidos conforme houve o aumento das pressões confinantes. A mesma redução foi observada nas amostras não expostas, mas não de modo significativo. A deformação volumétrica medida a partir dos ensaios triaxiais permitiu constatar um aumento gradativo das deformações volumétricas das amostras expostas, por outro lado, as amostras não expostas ao ambiente de degradação registraram uma diminuição das deformações volumétricas conforme aumento das pressões confinantes, vide Figura 4.18.

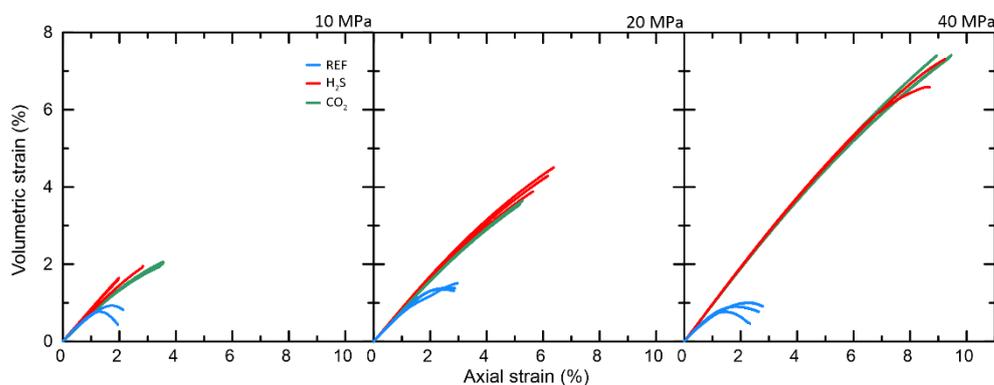


Figura 4.18 Gráficos da deformação volumétrica versus a deformação axial das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.

As pastas de cimento que sofreram exposição aos agentes de degradação exibiram deformação volumétrica considerável sob condições confinadas e uma deformação volumétrica quase igual à deformação axial medida. Este comportamento é correlacionado com o valor relativamente pequeno do coeficiente de Poisson apresentado na Tabela 4.8 para as pastas de cimento expostas. Um outro comportamento interessante observado durante os ensaios triaxiais foi a relação da pressão confinante, durante o processo de confinamento das amostras dentro da câmara de compressão triaxial, na deformação axial e volumétrica das amostras que sofreram exposição a salmoura mais o gás  $H_2S$  e a salmoura mais o gás  $CO_2$ , respectivamente. Observou-se que até a pressão confinante de 20 MPa as amostras expostas ao ambiente de degradação mantiveram suas propriedades elásticas, contudo, a partir dessa pressão confinante, ou seja, acima de 20 MPa as amostras já começaram a serem deformadas plasticamente antes da aplicação da tensão desviadora, como pode ser visto na Figura 4.19.

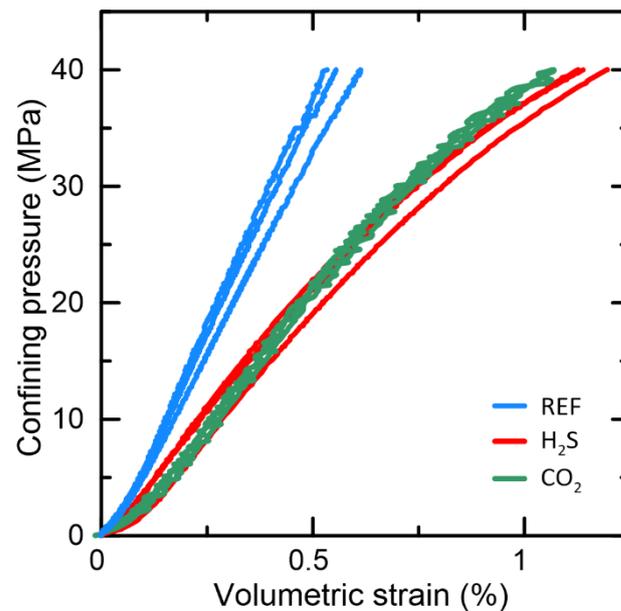


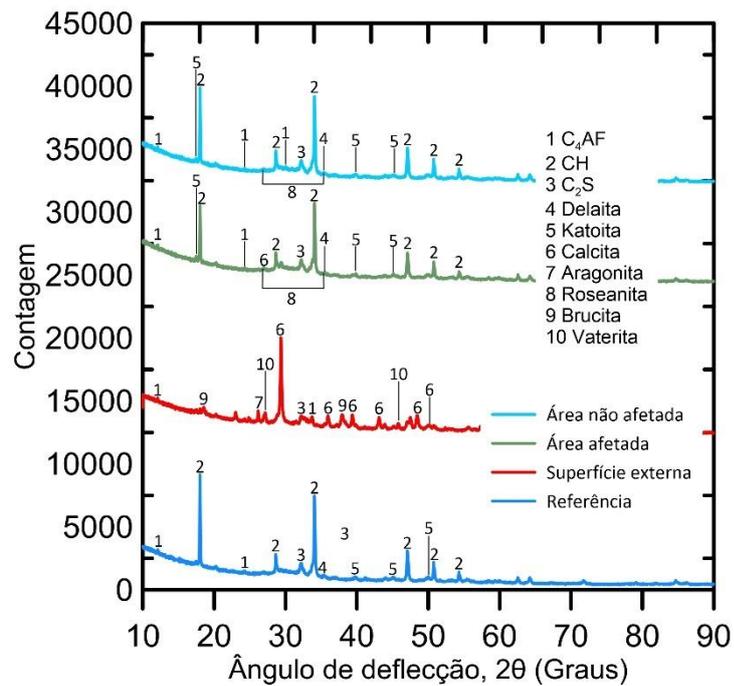
Figura 4.19 Gráfico de tensão versus deformação das amostras para cada pressão confinante após 3 meses de exposição.

O efeito do confinamento em ambas as deformações é discutido por (Xie et al., 2008). Segundo Xie et al. (2008) esse comportamento da deformação plástica é caracterizado por dois mecanismos: pelo cisalhamento desviatório e pelo colapso de poros. A deformação volumétrica nesse caso é dominada pela compactação volumétrica dos poros. Obviamente esse comportamento mecânico também está correlacionado ao efeito da exposição ao ambiente de degradação ao qual as amostras foram submetidas. Como a matriz não entra em colapso, o aumento gradual da compactação dos poros resulta em um endurecimento por deformação (strain hardening) e pela ausência de qualquer pico de resistência bem definido ou perda de capacidade de suporte de carga (Nelson & Guillot, 2006).

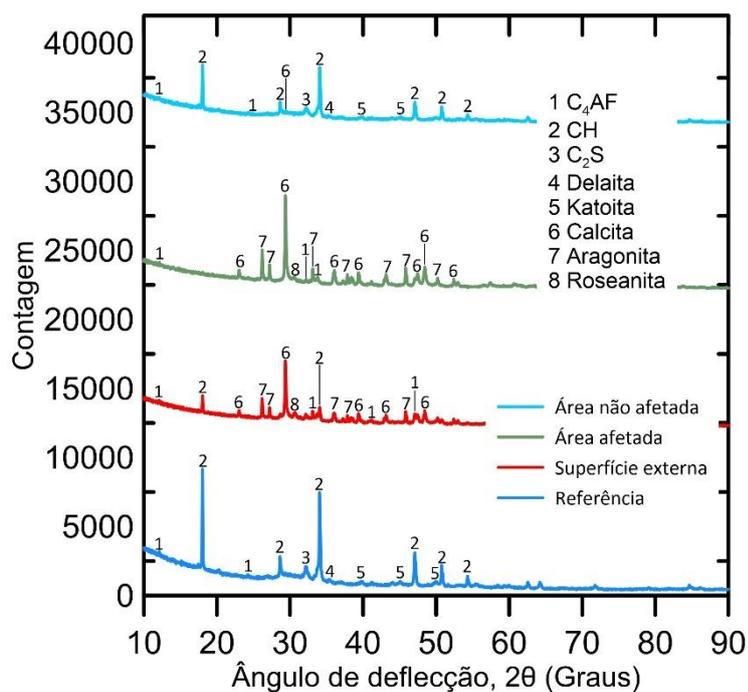
#### 4.6.3 Difração de raio-X (DRX)

Essencialmente, depois de prolongado tempo de exposição a um ambiente corrosivo, a dissolução dos produtos de hidratação do cimento e a precipitação de produtos de carbonatação ocorrem dentro da matriz de cimento (Rimmelé et al., 2008; Šavija & Luković, 2016). Os ensaios de DRX são úteis para analisar a fase cristalina das amostras de cimento. Cada fase tem uma intensidade de pico característica única, proporcional à sua concentração. Quando o cimento Portland comum é misturado com aditivos, a concentração de seus produtos de hidratação

muda significativamente. De forma similar, quando expostos a ambientes com  $\text{CO}_2$ , os produtos de hidratação são transformados em produtos de carbonatação, e sua concentração diminui. Os padrões de difração das pastas de cimento classe G dos corpos de prova expostos sob diferentes condições de exposição simulando um poço de petróleo de três mil metros de profundidade são mostrados na Figura 4.20.



a



b

Figura 4.20 Difração de raios-X mostrando a identificação dos picos das fases de cimento para amostras com diferentes condições de exposição após 3 meses na câmara de cura (azul – referência; vermelho – superfície externa; verde – área afetada; azul claro – área não afetada). (a) Amostras expostas a  $H_2S$  + salmoura; (b) Amostras expostas a  $CO_2$  + salmoura.

Além disso, as fases e suas proporções obtidas pela análise de refinamento de Rietveld estão descritas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.

Fase	Referência	H <sub>2</sub> S			CO <sub>2</sub>		
		Área externa	Área degradada	Área não degradada	Área externa	Área degradada	Área não degradada
C <sub>2</sub> S	22,4	13,7	14,5	16,6	-	-	21,6
C <sub>4</sub> AF	16,1	6,3	10,1	11,9	10,4	10,3	12,7
Roseanita	15,1	17,4	46,1	39,0	37,7	27,6	35,1
CH	39,8	-	12,0	16,0	5,0	-	14,0
Calcita	6,6	31,1	3,7	-	27,7	37,4	-
Delaita	-	-	9,7	12,6	-	-	12,5
Aragonita	-	6,8	-	-	16,4	24,7	-
Vaterita	-	9,0	-	-	-	-	-
Katoita	-	4,7	3,9	3,9	2,8	-	4,1
Brucita	-	11,0	-	-	-	-	-
Parâmetros de ajuste							
Rwp	4,01	3,74	3,81	4,25	4,51	5,16	4,70
GOF	1,42	1,26	1,29	1,39	1,22	1,39	1,24

Essas fases foram encontradas a partir das amostras coletadas conforme descrição da Figura 4.21.

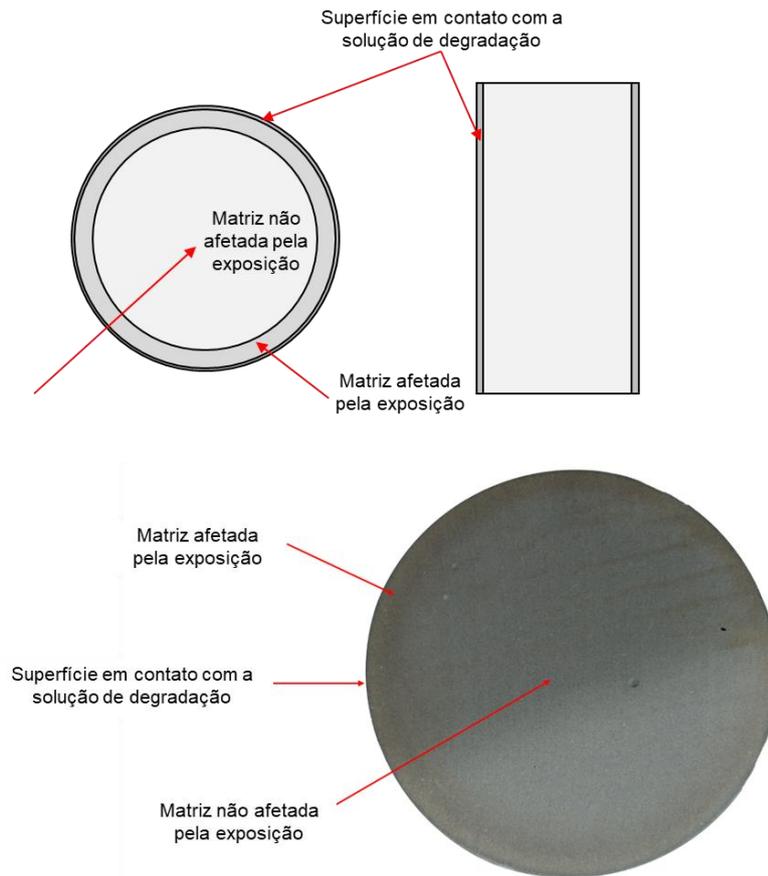


Figura 4.21 Descrição das amostras coletadas para análises de DRX.

Os padrões obtidos das amostras expostas a salmoura mais o gás  $H_2S$  revelaram que o produto da fase cristalina secundária formada durante a exposição da pasta de cimento Classe G foi Brucita, conforme observado por (Carroll et al., 2016). Esta fase foi predominantemente encontrada na superfície externa da amostra, especificamente nos cristais de sal depositados durante a exposição, conforme ilustrado na Figura 4.5b. O hidróxido de magnésio, identificado como Brucita na superfície externa das amostras, pode ser atribuído ao contato direto com a solução salina, que contém cloreto de magnésio, conforme descrito na Tabela 4.5. Além disso, a exposição direta da superfície externa levou à formação de outra fase, a calcita. Além da calcita, outros carbonatos de cálcio foram encontrados na região externa das amostras em quantidades menores que a calcita: Aragonita por exemplo. Esses carbonatos de cálcio estão presentes devido à carbonatação parcial das amostras (Lecolier et al., 2006). Por outro lado, a fase mais intensa identificada na região da matriz afetada pela exposição à solução salina com o gás  $H_2S$  foi o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), denominada Roseanita. Essa mesma fase foi

observada nas amostras coletadas no interior das amostras, conhecida como matriz não afetada pela exposição, onde não foram observadas frentes de degradação. A identificação da fase C–S–H como Roseanita foi explorada em pesquisas anteriores, como por (Richardson 1999), e essa fase é responsável pelo crescimento cristalino de partículas de C–S–H facilitando a disseminação de géis de C–S–H conforme discutido por (Gastaldi et al. 2016). Além disso, compostos não hidratados tardios como C<sub>2</sub>S e C<sub>4</sub>AF foram identificados na maioria das amostras coletadas da matriz da pasta de cimento. O aparecimento das fases Belita e Ferrita confirma o consumo gradual dessas fases por mecanismos de hidratação em acordo com as discussões feitas por (Scrivener et al., 2004; Scrivener & Nonat., 2011). A ausência de Alita (C<sub>3</sub>S) nas análises se deve ao seu consumo completo, pois as amostras já haviam passado por mais de três meses de idade de cura. Além disso, de acordo com Li et al. (2021a); Palou et al. (2014), a cura em condições sob elevada temperatura acelera a formação dos produtos primários de hidratação C–S–H e CH, o que também explica o consumo total da fase Alita.

No caso das amostras expostas ao gás CO<sub>2</sub> mais a salmoura, os padrões indicaram que a fase cristalina primária formada durante a exposição da pasta de cimento Classe G foi calcita (CaCO<sub>3</sub>) tanto na superfície em contato com a solução de degradação quanto na matriz afetada pela exposição. De acordo com Omosebi et al. (2017a), a carbonatação C–S–H forma calcita, Aragonita e Vaterita, três fases diferentes de CaCO<sub>3</sub>. O aparecimento das fases Aragonita e Vaterita está associado à alta descalcificação de C–S–H intensificada pela alta concentração de Ca (Šavija & Luković, 2016). A maior exposição ao gás CO<sub>2</sub> leva a uma maior taxa de carbonatação do C–S–H, resultando em excesso de CaCO<sub>3</sub> formado a partir da dissolução de hidróxido de cálcio (CH). Conforme observado por Castellote et al. (2009), esse fenômeno é responsável pela presença mínima de hidróxido de cálcio nas análises de amostras expostas.

Na matriz não afetada pela exposição à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>, foi observada uma maior intensidade da fase de hidrato de silicato de cálcio (C–S–H) identificada como Rosenhita. Além da Rosenhita, a fase Dellaita (C<sub>6</sub>S<sub>3</sub>H), que também pode ser associada ao composto C–S–H, foi encontrada nesta região da amostra, bem como nas amostras expostas à salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S. A Dellaita é um hidrato de silicato de cálcio cristalino com uma razão C/S de 2 e esta fase foi relatada anteriormente em cimento de poço de petróleo exposto a altas

temperaturas (Bahafid et al., 2017; Kurdowski., 2014). Compostos de hidratação tardia, como  $C_2S$  e  $C_4AF$ , também foram identificados na análise desta região não afetada, confirmando mais uma vez o consumo lento dessas fases por mecanismos de hidratação. No entanto, a presença de  $C_2S$  não foi observada na região da matriz afetada pela exposição, tanto na superfície em contato com a solução de degradação quanto na região da matriz afetada pela exposição, o que concorda com (Castellote et al., 2009), que indicou uma diminuição de  $C_2S$  com o aumento da concentração de  $CO_2$  na região.

Tanto a exposição quanto as condições microestruturais governam a cinética do processo de carbonatação. A carbonatação da pasta de cimento hidratada leva a alterações na porosidade e na distribuição do tamanho dos poros, conforme relatado anteriormente por (Bruckdorfer., 1986; Castellote et al., 2009; Omosebi et al., 2017). As medições de porosidade de amostras expostas a salmoura saturada por  $CO_2$  mostraram um aumento significativo após o período de exposição, consistente com os achados anteriores. O aumento da porosidade é devido à inclusão adicional de  $CO_2$ , que se dissolve na água como  $HCO_3^{-1}$  ou  $CO_3^{-2}$  e reduz o pH da salmoura (Mitchell et al., 2010). O pH reduzido da salmoura favorece a dissolução de íons  $Ca^{2+}$  na solução de salmoura, que se difunde para fora dos poros e, eventualmente, precipita na superfície externa das amostras como  $CaCO_3$  com aumento da concentração de  $Ca^{2+}$  (Šavija & Luković, 2016). A perda de cálcio do cimento diminui sua resistência mecânica (Bruckdorfer, 1986; Omosebi et al., 2017b). Assim, a pasta de cimento exposta à salmoura saturada por  $CO_2$  sofre uma combinação de processos: hidratação e retração química, expansão induzida termicamente, transformação estrutural induzida por pressão de silicatos de cálcio, descalcificação, carbonatação e lixiviação mineral. Esses processos resultam em mudanças na porosidade, resistência mecânica, química e diminuição do pH da salmoura, conforme observado por outros autores (Li et al., 2021b; Omosebi et al., 2017). No entanto, é importante mencionar que a área afetada pelas reações devido ao contato com a solução de salmoura saturada com os gases é restrita a uma zona externa da amostra, o que não explica totalmente a perda de propriedades mecânicas, conforme destacado na seção anterior. Assim, o processo de cura inicial ao qual as amostras foram submetidas sob pressão atmosférica e temperatura ambiente também proporcionou mudanças químicas e mecânicas (Šavija & Luković, 2016). De acordo com Meng et al. (2022), há uma desvantagem no método

tradicional de cura de amostras em que o processo de resfriamento e depressurização e subsequente aquecimento e pressurização novamente podem causar micro defeitos e tensões induzidas que podem afetar as propriedades mecânicas do cimento.

Além disso, a análise de difração de raios-X, o pH das amostras da solução de salmoura foi medido para caracterizá-lo e correlacioná-lo com as discussões sobre a análise das fases cristalinas das amostras de cimento.

O valor inicial do pH da solução registrado foi de 8,25 a uma temperatura de 25°C. Após expor o primeiro grupo de amostras à salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S, apresentou o seguinte aspecto visual conforme Figura 4.22a, a solução registrou um valor de pH de 12,53 a 25°C. Além da variação do pH, o líquido apresentou uma coloração amarelada, conforme já apresentado na Figura 3.8. Este valor indicou um aumento da alcalinidade da solução após o ataque às pastas de cimento. A alteração da composição química dos materiais à base de cimento depende tanto da composição do cimento quanto do pH da solução ácida (Lecolier et al., 2006). Esse aumento de pH também foi observado em experimentos conduzidos por (Lende et al. 2021), que registraram valores de pH variando de 11,6 a 11,7 após dois meses.

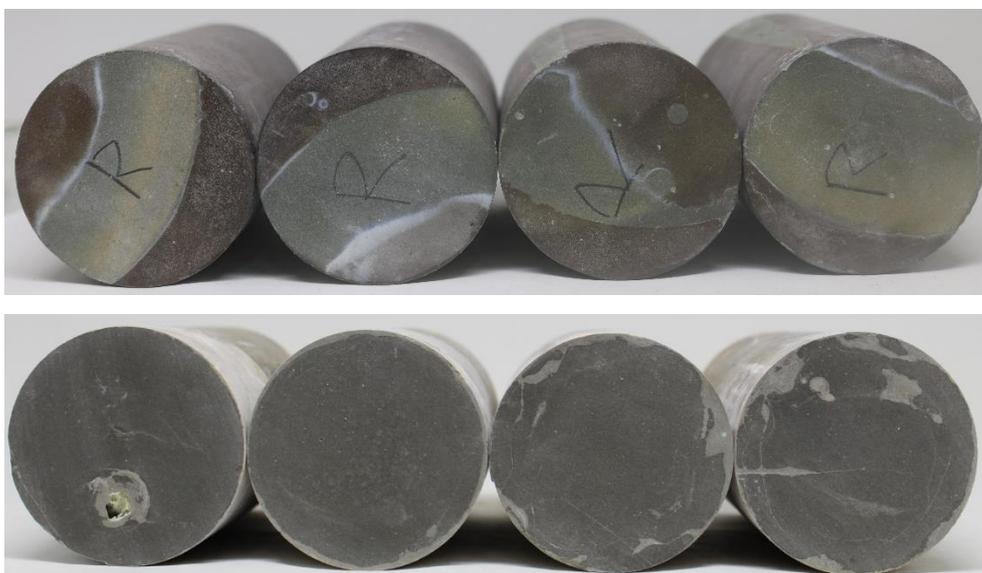


Figura 4.22 Caracterização visual após o período de 3 meses de exposição. (a) Amostras expostas a H<sub>2</sub>S + salmoura; (b) Amostras expostas ao CO<sub>2</sub> + salmoura.

Posteriormente, o segundo grupo de amostras foi exposto à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>, apresentou o seguinte aspecto visual conforme Figura 3.22b. Semelhante ao grupo anterior, o pH da solução foi medido novamente após

completar o período de exposição. O valor medido para da solução coletada foi de 7,18 a 25°C e apresentou a coloração transparente, conforme já reportado na Figura 4.11. Assim, foi observada uma diminuição da alcalinidade do pH da solução, consistente com achados anteriores na literatura (Papadakis et al., 1992b; Šavija & Luković 2016; Omosebi et al., 2017b; Li et al., 2021a).

#### 4.7 Conclusões

O principal objetivo deste estudo é ampliar a base de conhecimento existente sobre as reações das pastas de cimentos classe G para poços petróleo quando submetidas a salmoura saturada por ácido sulfídrico e por dióxido de carbono sob condições de elevada temperatura e elevada pressão. Para alcançar esse objetivo, foram investigados os efeitos desta exposição nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das pastas de cimento.

As seguintes conclusões são baseadas nas análises apresentadas neste estudo.

1. A pressão de confinante durante o procedimento de confinamento das amostras na câmara de compressão triaxial influencia a deformação axial e volumétrica das amostras expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S e gás CO<sub>2</sub>. As amostras submetidas às pressões de confinamento superiores a 20 MPa apresentaram deformações plásticas antes da aplicação da tensão desviadora;
2. Os valores de resistência à compressão de ambos os grupos de amostras expostas aos agentes ácidos foram reduzidos em comparação com os valores apresentados pelas amostras de referência. As amostras expostas a salmoura saturada com o gás H<sub>2</sub>S exibiram uma redução de 27% da resistência, enquanto aquelas expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> mostraram uma redução de 45%. Além disso, os módulos elásticos das pastas de cimento expostas à salmoura mais os gases H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> também apresentaram valores reduzidos em comparação com as amostras de referência. Conforme indicado nas análises, o método de cura tradicional pode induzir micro defeitos e tensões locais que podem impactar as

propriedades mecânicas do cimento, contribuindo potencialmente para os resultados obtidos;

3. A pasta de cimento exposta aos agentes de degradação apresentou aumento da porosidade. Isso ocorreu devido às reações químicas simultâneas entre os produtos de hidratação, o gás ácido e a solução de salmoura. Uma possível explicação para esse aumento da porosidade em amostras expostas à salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$  pode estar relacionada às reações de bicarbonato e aos processos de lixiviação. No caso das amostras expostas à salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$ , a explicação pode estar associada à lixiviação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  das fases CH e C-S-H, bem como à reação do ácido clorídrico, principalmente com ferritas, aluminatos e  $\text{C}_2\text{S}$  não hidratado.

## **5 Comportamento mecânico triaxial de pastas de cimento classe G reforçadas com fibra de PVA curadas em alta pressão e temperatura (HPHT) expostas a H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>**

Neste capítulo é apresentada a metodologia proposta para o estudo do comportamento mecânico das pastas de cimento classe G reforçadas com fibras de PVA expostas a condições de elevada pressão e temperatura bem como ao ambiente de degradação por meio da exposição à salmoura saturada com gás sulfídrico e dióxido de carbono. Serão apresentados os resultados obtidos, tanto quantitativos quanto qualitativos, e a discussão acerca dos resultados encontrados.

### **5.1 Introdução**

Para atingir um isolamento interfacial eficaz entre a formação geológica e a coluna de revestimento metálico, as pastas de cimento para poços de petróleo devem exibir várias características-chave, incluindo resistência mecânica, prevenção de migração indesejada de fluidos entre zonas permeáveis e suporte para a coluna de revestimento, entre outras (Nelson & Guillot, 2006). Como os materiais cimentícios exibem inerentemente comportamento frágil com baixa resistência à tração e capacidade de deformação limitada (Yao et al., 2003; Brandt, 2005; Bentur & Mindess, 2006; Vandewalle, 2007; Peng et al., 2024), vários estudos exploraram a incorporação de diferentes tipos de fibras para melhorar as propriedades mecânicas e durabilidade das bainhas de cimento (Sun et al., 2017; Livio et al., 2018; Yang & Deng, 2018; Mahmoud & Elkatatny, 2019; Zhu et al., 2020; McElroy et al., 2021; Zhang et al., 2021). Assim, a adição de fibras visa mitigar essas limitações, aumentando a resistência à tração, tenacidade e durabilidade da matriz. Além disso, as fibras podem melhorar a distribuição dos poros, a resistência as rachaduras em várias escalas e aumentar a resistência à compressão e à flexão sem afetar adversamente o processo de hidratação das pastas de cimento (Jamshidi & Karimi, 2010; Ahmed et al., 2018; Mahmoud & Elkatatny, 2020). Essa melhoria depende em grande parte da ligação entre as fibras e a matriz (Zhang et al., 2021), o que destaca a importância do tipo de fibra (Berndt & Philippacopoulos, 2002).

De acordo com os autores, as alterações das propriedades mecânicas da pasta de cimento podem garantir que o material aumente as chances de suportar a curto e longo prazo as tensões impostas à bainha de cimentação, conseqüentemente, garantindo a sua integridade (McElroy et al., 2021). A redução do módulo de elasticidade e o aumento do coeficiente de Poisson permitem que as pastas de cimento suportem maiores deformações compressivas e trativas impostas pelo revestimento metálico (McElroy et al., 2021). Peyvandi et al. (2017) propuseram o uso de nanoplaquetas de grafite (GnP) como reforços em nanoescala para melhorar a estrutura das pastas de cimento. A geometria desses materiais contribuiu para melhorar as características de durabilidade, bem como aumentar a resistência média à flexão e à tração e melhorias significativas nas propriedades de dispersão uniforme do cimento. De acordo com Sun et al. (2017), a inclusão de nanofibras de celulose e nanoplaquetas de grafeno reduziu a viscosidade da pasta, aumentou o limite de escoamento e melhorou a resistência à compressão e à flexão. McElroy et al. (2021) propuseram a inclusão de nanofibras de óxido de alumínio (ANFs) para melhorar significativamente o desempenho mecânico. Entretanto, este estudo também descobriu que concentrações mais altas de nanofibras resultaram em aglomeração, o que por sua vez enfraqueceu as propriedades mecânicas das amostras de cimento.

De acordo com Zhu et al. (2020), a combinação de fibras de Wollastonita (WF) cuja geometria assemelha-se a um grão com 48  $\mu\text{m}$  (tamanho médio do grão) e fibras de carbono 1 mm de comprimento e 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro melhorou as propriedades mecânicas das pastas de cimento devido à ancoragem e a adesão das fibras, levando a uma deformação aprimorada e uma diminuição do módulo de elasticidade. Além disso, Zhang et al. (2020) se concentraram exclusivamente nas fibras de Wollastonita, cuja geometria variava em comprimento e diâmetro, e o formato das fibras assemelhava-se a uma haste com bordas afiadas. A pesquisa descobriu que a inclusão de fibras aumentou a resistência mecânica e a tenacidade, principalmente quando 15% de Wollastonita foi incorporada. Isso foi atribuído à forte ligação interfacial, que restringiu a formação e propagação de rachaduras na matriz de cimento, ao mesmo tempo em que melhorou a distribuição dos poros, levando a uma matriz de cimento mais densa. Quimicamente, a adição de WF reduziu o conteúdo de produtos de hidratação, como a fase lamelar do hidróxido de

cálcio (CH), promovendo sua reação para formar hidrato de silicato de cálcio (CSH), o que por sua vez melhorou as propriedades mecânicas do cimento.

A hibridização de fibras também tem sido um tópico abordado por alguns autores. Yang & Deng (2018) propuseram o uso de fibras de PET com filamentos de  $\text{CaCO}_3$  resultando em um compósito de baixo custo. A estrutura híbrida interagiu efetivamente com micro e macro fissuras em vários estágios de carga devido às diferenças no comprimento, diâmetro e módulo de elasticidade da fibra, levando a uma maior resistência à tração e à flexão, embora com resistência à compressão reduzida. Além disso, Zhang et al. (2021) também propuseram um sistema híbrido utilizando fibras de basalto e carbono em pastas de cimento, o que aumentou significativamente a resistência à compressão e à tração. Essas fibras permitiram que a pasta de cimento exibisse um comportamento mais dúctil com picos de resistência à compressão mais altos após três dias de cura. É importante ressaltar que essas fibras eram inertes e não interferiram no processo de hidratação.

Uma vez que o cimento é colocado no poço, seu grau de hidratação e propriedades evoluem ao longo do tempo, com várias reações químicas dependendo da temperatura, tensões e trocas de água entre o cimento e a formação (Bois et al. 2019). As operações de perfuração e cimentação em condições extremas tais como grandes tensões, degradação do cimento curado em temperatura e pressão elevada entre outros devem ser abordados para uma execução eficiente e bem-sucedida do trabalho de cimentação (Yetunde & Ogbonna, 2011). Considerando esses fatores, a durabilidade da pasta de cimento é crítica para manter o isolamento adequado e a estabilidade do poço sob condições de elevada pressão e elevada temperatura (Shadravan & Amani, 2012; Murtaza et al., 2016). Livio et al. (2018) propuseram a inclusão de fibras poliméricas, conhecidas como polímeros com memória de forma (SMPs). As SMPs são um tipo de material com memória de forma, definido como materiais poliméricos, com a capacidade de detectar e responder a estímulos externos retornando a uma forma predeterminada. Essas fibras são adicionadas as pastas de cimento de poços de petróleo para evitar o descolamento da bainha de cimento do revestimento. De acordo com Livio et al. (2018), as SMPs podem controlar a expansão-contração do cimento induzida por variações de pressão da tubulação interna ou formação rochosa, minimizando a canalização e a migração de fluidos e mantendo as propriedades mecânicas do cimento endurecido, que são essenciais para a integridade do poço.

Além dos gradientes de temperatura e pressão, a exposição da pasta de cimento a soluções aquosas com  $H_2S$  e  $CO_2$  pode comprometer suas propriedades a longo prazo. Em ambientes de poços com  $CO_2$  e  $H_2S$ , os principais mecanismos de deterioração incluem carbonatação, lixiviação e sulfetação (Zhang et al., 2014; Omosebi et al., 2016). O cimento exposto à salmoura saturada de  $CO_2$  passa por uma combinação de processos, incluindo hidratação, retração química, expansão térmica e pressurização, bem como transformações estruturais de silicatos de cálcio, descalcificação, carbonatação, bicarbonatação e lixiviação mineral (Omosebi et al., 2017b; Neves et al., 2024). Mason et al. (2013) avaliaram a integridade de pastas de cimento sob a exposição de salmoura rica em  $CO_2$ . Os resultados obtidos na pesquisa evidenciaram o surgimento de diferentes zonas afetadas pela reação da salmoura saturada com o dióxido de carbono. As amostras de cimento classe G foram expostas a um ambiente com salmoura saturada com gás  $CO_2$  que simulava o vazamento do gás em um ambiente de fundo de poço. A reação do cimento com o meio de degradação produziu três zonas diferentes: uma camada amorfa, uma camada carbonatada, uma camada empobrecida e o núcleo da amostra permaneceu inalterado. A reação química alterou as propriedades mecânicas do núcleo das amostras, reduzindo os módulos de elasticidade médios das camadas empobrecida, carbonatada e amorfa para aproximadamente 75, 64 e 34% do cimento inalterado, respectivamente (Peng et al., 2024).

Por outro lado, a sulfetação ocorre quando o  $H_2S$  reage com produtos de hidratação contendo ferro (as ferritas), formando sulfetos (Jacquemet et al., 2008; Omosebi et al., 2016). Posto isso, Pizzol et al. (2014a) estudou o processo de carbonatação de amostras de pasta de cimento reforçadas com fibras vegetais e sintéticas. Os autores observaram um aumento da densidade da amostra e uma diminuição da porosidade, bem como melhor ligação interfacial fibra-matriz por meio da redução de vazios ao redor das fibras naturais. A hibridização entre fibras naturais e PVA após a carbonatação proporcionou boa ancoragem mecânica e melhores propriedades da interface fibra-matriz (Pizzol et al., 2014a). Quando expostas a ambientes de águas pantanosas, as fibras de PP e PVA apresentaram reduções significativas da resistência residual média e da tenacidade à flexão devido à desfragmentação das fibras pela ação do ácido (Kim et al., 2011). As pastas de cimento classe G reforçadas com fibras de PP e expostas à salmoura saturada com  $CO_2$  revelaram que a incorporação de 0,125% de fibras diminuiu a concentração de

hidróxido de cálcio, bem como diminuiu consideravelmente a permeabilidade do cimento. Portanto, aumentou a resistência à carbonatação do cimento, conforme indicado pela redução na profundidade da carbonatação e da taxa de carbonatação. Além disso, demonstraram maiores resistências à compressão e tração em comparação com amostras de referência (Mahmoud & Elkatatny, 2020). O aumento da resistência foi atribuído à presença de CSH nas reações, que é mais resistente ao ataque do  $\text{CO}_2$  e termodinamicamente estável (Ahmed et al., 2018; Mahmoud & Elkatatny, 2020).

Embora seja possível encontrar pesquisas na literatura cobrindo o uso de pasta de cimento reforçada com fibras aplicada a ambientes ácidos, há necessidade de uma abordagem sistemática para entender as contribuições e limitações do reforço de fibras para cimentação de poços de petróleo. Neste estudo, as fibras de PVA foram selecionadas devido à sua alta razão de aspecto, o que lhes permite se comportar como fibras flexíveis, reduzindo o impacto reológico em comparação com fibras mais rígidas (Martinie et al., 2010). Essa flexibilidade facilita os processos de mistura e bombeamento ao dispersar fibras em pastas de cimento. Embora outras fibras de polímero pudessem ter sido selecionadas, as fibras de PVA exibem resistência à tração de 1100 MPa e módulo de elasticidade de  $E = 41 \text{ GPa}$  (Yang et al., 2008; Curosu et al., 2016; Yu et al., 2018) e, portanto, podem melhorar significativamente o desempenho mecânico mesmo em baixos teores de fibras (Martinie et al., 2010). O objetivo deste estudo é investigar os potenciais impactos da adição de fibras de PVA às pastas de cimento convencionais classe G para poços de petróleo, com ênfase particular nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de pastas de cimento curadas sob condições de elevada pressão e temperatura e, também, expostas a agentes ácidos, como salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ .

## 5.2 Metodologia

Uma proporção de mistura de pasta de cimento utilizando cimento do tipo Classe G foi formulada, atingindo resistência nominal de 50 MPa após 28 dias de cura. Para garantir sua estabilidade, a formulação dessa pasta foi desenvolvida com o emprego de aditivos químicos. Os aditivos utilizados foram Poval 49-88 S2 da empresa *Kuraray America Inc.* Trata-se de um aditivo para controle de perda de filtrado (*fluid loss*) a base álcool polivinílico (PVOH), e Basopur DF 5 da empresa

*Basf*, que é um antiespumante (*defoamer*) a base de alcoaxilato de álcool graxo. Os aditivos adicionados são apresentados conforme visto na Tabela 5.1. Informações sobre os tipos de aditivos utilizados e detalhes sobre a proporção da mistura já foram abordados em publicações anteriores (Lima et al., 2023b). A composição química do cimento Classe G utilizado neste estudo, com foco em seus componentes primários de óxido, foi apresentada na Tabela 4.1 no Capítulo 4. Este cimento Classe G específico tem uma finura Blaine de 2,738 cm<sup>2</sup>/g e uma densidade de massa de 3,19 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 5.1 Proporções utilizadas na formulação da pasta de cimento estabilizada (Neves et al., 2024).

Material	Massa (g)	Razão
Cimento Classe G	792	0,44 <i>a/c</i>
Água Deionizada	349	
Fluid loss - POVAL	3,168	0,4% <i>bwoc</i>
Defoamer - Basopour	0,792	0,1% <i>bwoc</i>
Fibra de PVA - Kuraray	3,96	0,5% <i>bwoc</i>

As pastas de cimento foram preparadas de acordo com a norma (API, 2011), considerando meticulosamente a sequência das etapas de mistura. O processo de mistura da pasta de cimento consistiu em duas etapas, sendo a primeira a mistura da fórmula base da pasta de cimento e a segunda etapa a dispersão das fibras, como descrito anteriormente no Capítulo 4 na subseção 4.2.1 e 4.2.2.

Duas geometrias cilíndricas foram consideradas no processo de moldagem do corpo de prova: a primeira com diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm para ensaio mecânico, e a segunda com diâmetro de 25,4 mm e altura de 50 mm para análise de microtomografia por raios-X (microCT). A variação da geometria foi escolhida para obter maior resolução na aquisição de imagens de microCT. Todas as amostras foram curadas e submersas em água por 14 dias antes de iniciar o programa experimental. No décimo quarto dia, os corpos de prova foram retirados da água e levados para regularizar a superfície, a fim de manter o paralelismo entre a face superior e a face inferior. As amostras de referência foram devolvidas à água,

enquanto as amostras para envelhecimento passaram por escaneamento no microCT e foram então transferidas para a câmara de cura.

As amostras foram submetidas a um processo de degradação em uma câmara de cura, sob pressão de aproximadamente 20 MPa (3000 psi) e temperatura de 88 °C (190 °F), durante um período de três meses, enquanto imersas em solução salina, conforme especificado na Tabela 4.5 do capítulo anterior. A saturação da salmoura com gases ácidos seguiu a Lei de Henry, garantindo o equilíbrio químico da solução com os gases dissolvidos nas condições impostas. Para o CO<sub>2</sub>, foi aplicada uma pressão parcial correspondente à sua saturação total na salmoura, assumindo-se 100% de saturação volumétrica. No caso do H<sub>2</sub>S, a saturação foi limitada a 1% em volume, com a pressão parcial ajustada para atingir uma concentração molar alvo, baseada no coeficiente de Henry do sistema. Após essa etapa, a pressão total foi completada com gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), um gás inerte. As condições de pressão e temperatura foram definidas para replicar um ambiente típico de poço de petróleo a 3000 metros de profundidade, seguindo as diretrizes da (API, 2013b), que estabelece um gradiente térmico de 2 °C/m.

As amostras foram inicialmente moldadas no Laboratório de Cimentação de Poços da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em colaboração com o Laboratório de Mecânica das Rochas e, posteriormente, acondicionadas em autoclave do Instituto Nacional de Tecnologia (INT – Rio de Janeiro). A Figura 5.1 ilustra a autoclave usada para condicionamento das amostras durante o período de exposição. É importante ressaltar que as amostras foram posicionadas sequencialmente dentro da autoclave em grupos de quatro corpos de prova em sete camadas. Elas foram espaçadas com placas plásticas inertes, conforme Figura 5.2.

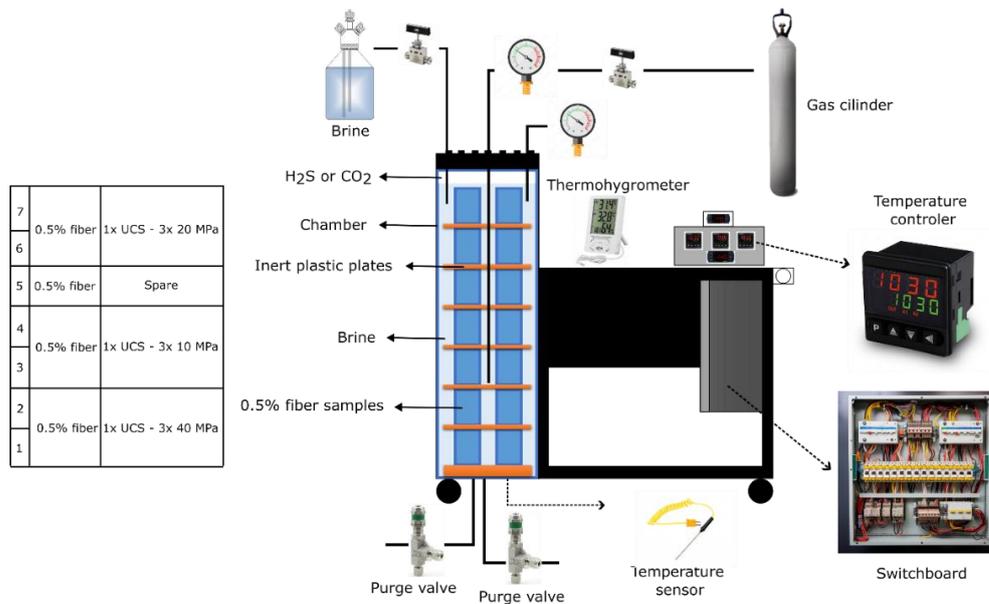


Figura 5.1 Autoclave do laboratório LAH2S do INT.

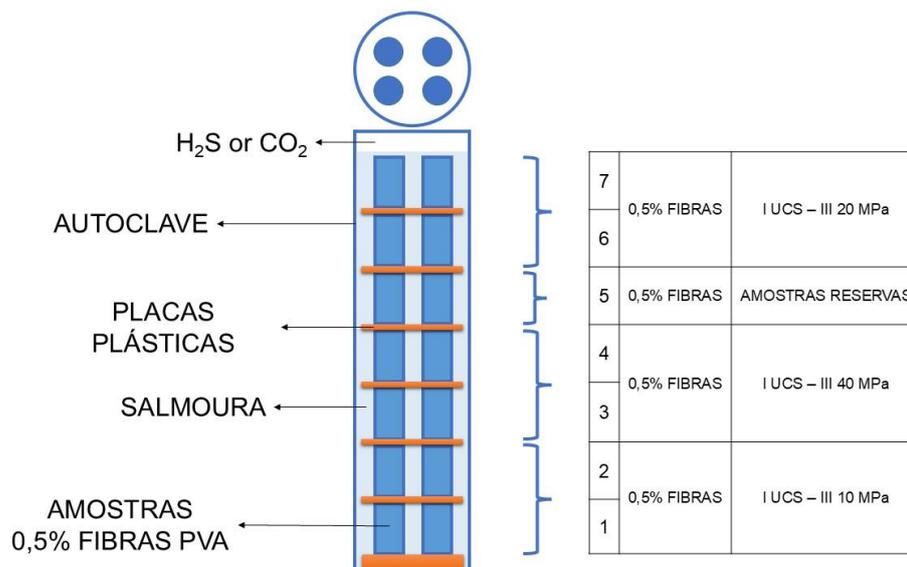


Figura 5.2 Posicionamento das amostras dentro da autoclave e descrição da categorização das amostras para os tipos de ensaios mecânicos.

As amostras com dimensões de 25,4 x 50 mm foram novamente submetidas à microtomografia de raios-X no Laboratório de Microtomografia de Raios X da PUC-Rio para posterior avaliação dos impactos do processo de exposição das amostras. Amostras da solução de salmoura também foram reservadas para análise química Figura 5.3, e partículas solidificadas em diferentes partes das amostras de pasta de cimento foram coletadas, conforme ilustrado na Figura 5.4 para análise de difração de raio-X (DRX). Seguindo a descrição da Figura 5.2, amostras foram

selecionadas para caracterização mecânica para abranger amostras de vários níveis de profundidade dentro da autoclave para cada pressão confinante aplicada.



Figura 5.3 Coleta e medição do pH da solução após o período de exposição.



Figura 5.4 Descrição das áreas coletadas das amostras para análise de difração de raio-X.

## **5.3 Caracterização inicial**

### **5.3.1 Porosidade e permeabilidade**

A porosidade foi avaliada por meio de expansão de gás hélio, permitindo a medição dos volumes de grãos e poros das amostras. Utilizou-se inicialmente o equipamento Ultra-Pore 300 da Core Lab Instruments, pertencente ao Laboratório de Mecânica das Rochas (LMR) da PUC-Rio, com hélio de pureza de 99,999%. Foram analisadas três amostras para cada condição de exposição das pastas de cimento (referência, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>), todas com 25,4 mm de diâmetro (1 polegada) e 50 mm de altura, dedicadas exclusivamente a essas análises. Para minimizar a influência da umidade nas medições, as amostras passaram por um ciclo de secagem de 24 horas em um dessecador sob vácuo de 760 torr. Essa metodologia já foi validada e aplicada em uma publicação anterior (Neves et al., 2024).

O sistema de expansão de hélio foi versátil pois, permitiu a medição tanto do volume de grãos, colocando o material em um recipiente de volume conhecido, quanto do volume de poros. Cada corpo de prova passou por, no mínimo, três medições do volume de grãos. Contudo, a baixa permeabilidade das amostras de cimento impossibilitou a medição direta do volume de poros. Assim, utilizou-se medições com um paquímetro para calcular a porosidade com base nos volumes de grãos e no volume total da amostra.

### **5.3.2 Medição do pH das soluções**

A análise das variações de pH da solução de salmoura empregada na exposição das amostras consistiu em uma das caracterizações iniciais. Conforme especificado anteriormente, a solução foi preparada com a composição detalhada na Tabela 4.5, apresentada no capítulo anterior. A preparação ocorreu no Instituto Nacional de Tecnologia (INT – Brasil), com posterior armazenamento em um recipiente cilíndrico de PVC.

A determinação inicial do pH da solução foi realizada utilizando um pHmetro Digimed, modelo DM-22, previamente calibrado e certificado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), registrando um valor inicial de pH de 8,25 à temperatura de 25°C.

Duas medições foram realizadas logo após o período de exposição das amostras dentro da autoclave. A primeira medição foi realizada após o término da exposição das amostras submetidas à salmoura saturada com gás  $H_2S$ . A segunda medição foi logo após o término do período de exposição das amostras submetidas à salmoura saturada com gás  $CO_2$ . A Figura 5.5 ilustra as medições realizadas em ambas as amostras coletadas ao final do período de três e seis meses de exposição.

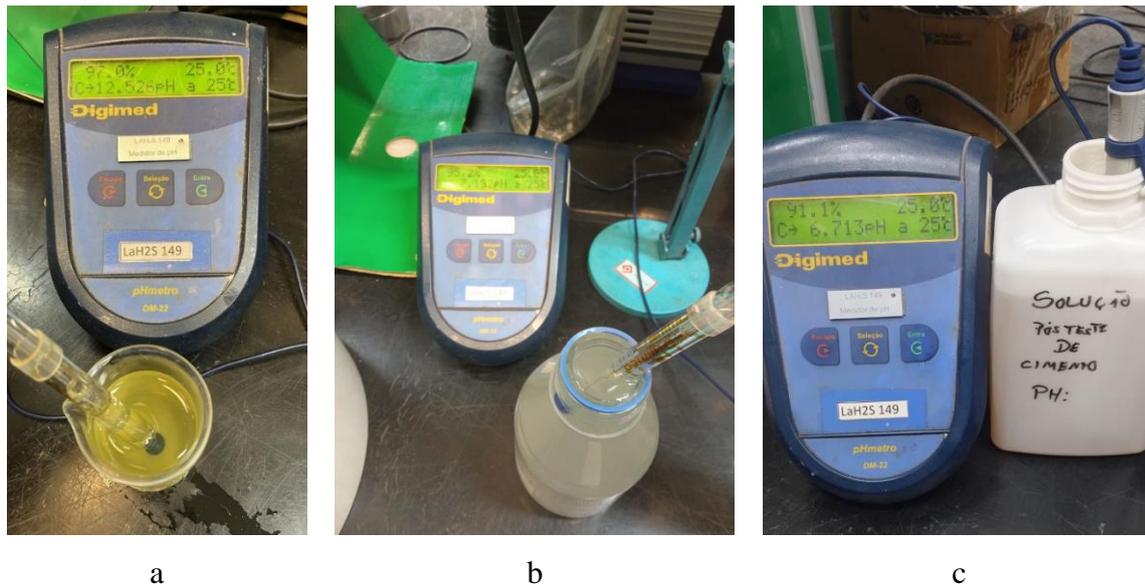


Figura 5.5 Amostras das soluções coletadas após período de 3 e 6 meses de exposição e medição do pH. (a) Salmoura saturada com  $H_2S$  após 3 meses; (b) Salmoura saturada com  $CO_2$  após 3 meses; (C) Salmoura saturada com  $CO_2$  após 6 meses.

### 5.3.3 Ensaios mecânicos

Foram conduzidos ensaios mecânicos de compressão uniaxial e compressão triaxial nas amostras. Os ensaios foram realizados na mesma máquina MTS modelo 815, Figura 5.6. A máquina tem capacidade de carga de compressão de 2700 kN e capacidade de pressão confinante de 82,7 MPa. Ela foi equipada com um controlador MTS Flex Test 60 com dois extensômetros axiais e um extensômetro circunferencial, facilitando a aquisição de dados e o controle do procedimento de teste.

Antes de iniciar os testes, uma preparação meticulosa da amostra foi realizada conforme anteriormente descrito no Capítulo 4 na subseção 4.5.4. Todos esses detalhes de preparação são apresentados na Figura 5.6.

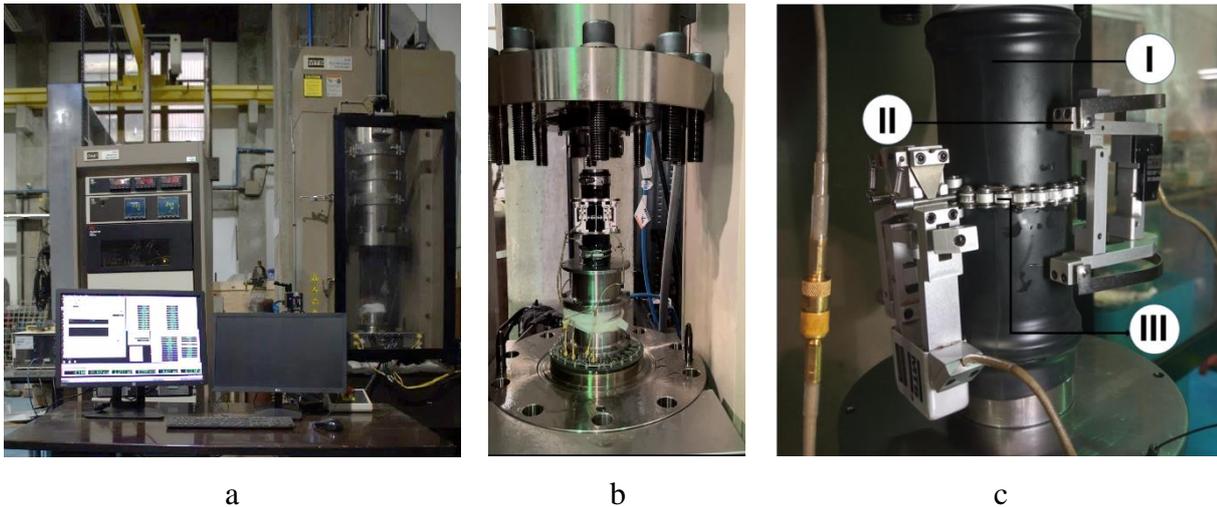


Figura 5.6 (a) Máquina triaxial MTS modelo 815 testing usada para os ensaios de compressão não-confinada e confinada; (b) Amostra em preparação para ensaio; (c) Membrana termoretrátil (I); Extensômetro axial (II); Extensômetro circumferencial (III).

### 5.3.4 Compressão simples

No contexto de ensaios de compressão simples (não confinados), um protocolo específico foi implementado. Aqui, o deslocamento circunferencial da amostra foi rigidamente definido em uma taxa de deformação de  $5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  até que o ponto de falha fosse detectado. Conforme destacado por (Neves et al. 2024), esse controle por deslocamento circunferencial permite a aquisição do comportamento pós-pico de amostras de pasta de cimento, pois a falha ocorre de forma controlada.

### 5.3.5 Compressão triaxial

No caso dos ensaios de compressão triaxial (confinados), o corpo de prova foi posicionado da mesma forma que para ensaios de compressão uniaxial. Posteriormente, a câmara triaxial foi hermeticamente selada e posteriormente preenchida com fluido Mobil Mobiltherm 605. Após o preenchimento completo da câmara triaxial, a pressão de confinamento foi aplicada sistematicamente a uma taxa de 2,5 MPa/min, atingindo valores predeterminados de 10, 20 ou 40 MPa. Cada uma dessas distintas condições de pressão de confinamento foi aplicada a um conjunto de três amostras diferentes. Esses testes foram conduzidos sob condições categorizadas como não drenadas, em que o fluido dos poros permaneceu confinado dentro do volume da amostra. Vale ressaltar que essa condição teve o potencial de impactar a resistência mecânica do espécime. No entanto, é pertinente mencionar

que os autores já haviam explorado e abordado esse aspecto em suas pesquisas (Lima et al., 2023b; Neves et al., 2024).

### **5.3.6 Ensaio de Flexão**

Para avaliar melhor o impacto potencial da adição de fibras no desempenho mecânico da pasta de cimento para poços de petróleo, testes adicionais de flexão foram realizados utilizando amostras de pasta de cimento curadas por 06 (seis) meses expostas ao ambiente contendo salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>. Uma máquina de teste universal com atuador servo-hidráulico MTS modelo 810, com capacidade de carga de 500 kN e equipada com uma servo-válvula foi utilizada para realizar os testes. Os ensaios foram conduzidos com um sistema de malha fechada usando controle de deslocamento, garantindo uma taxa de deslocamento constante de 0,1 mm/min. A abertura da fissura foi medida com o auxílio de um medidor linear externo transformador de deslocamento variável (LVDT). Foram realizados ensaios de flexão de três pontos em corpos de prova entalhados utilizando o mesmo atuador servo-hidráulico MTS modelo 810, conforme descrito acima. Foram ensaiados três corpos de prova para cada condição: referência e com adição de 0,5% de fibras de PVA. A seção transversal das amostras foi de 40 mm de largura por 40 mm de altura, com comprimento de 160 mm e entalhe de 10 mm de profundidade e 2 mm de largura. Uma configuração de flexão de três pontos foi utilizada, com vão de 150 mm entre os apoios finais, conforme mostrado na Figura 5.7.

Os testes foram controlados pela abertura da fissura do entalhe com o (CMOD) utilizando um clip-gauge modelo 632.02B-20 da MTS limitado a abertura de 4 mm. O CMOD foi adotado como controlador de deslocamento de teste sob uma taxa constante de 0,05 mm/min até um CMOD de 0,1 mm. A partir desse valor, a taxa CMOD foi alterada para 0,20 mm/min até a abertura do entalhe atingir 4 mm.

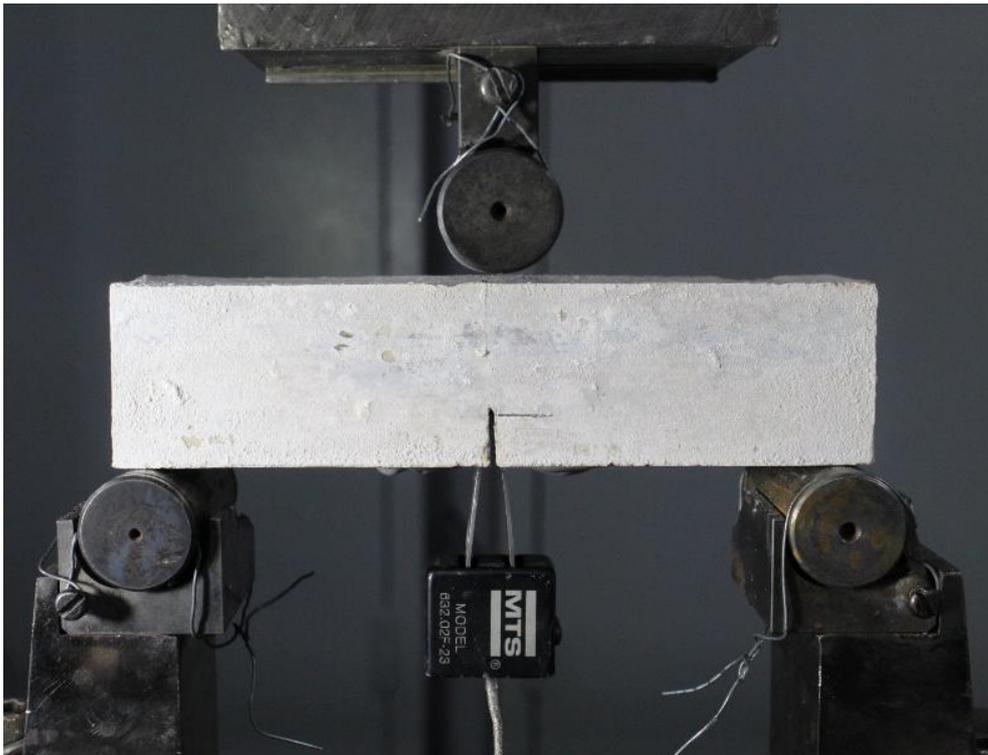


Figura 5.7 Configuração do teste de flexão de três pontos das amostras com fibras de PVA após 6 meses de exposição.

### 5.3.7 Difração de raio-X (DRX)

Avaliações analíticas foram realizadas em amostras de pó extraídas de amostras de referência e degradadas. Após a seleção dessas amostras, foi executado um cuidadoso procedimento de preparo das amostras, compreendendo as seguintes etapas: fragmentar as amostras em múltiplos pedaços com auxílio de um martelo, posteriormente reduzir o tamanho das partículas com auxílio de almofariz e pilão e peneirar em peneira de malha 500. Ao completar este processo, as amostras em pó foram separadas para análise por difração de raios-X (DRX).

Padrões de DRX de pastas de cimento classe G sob diversas condições foram capturados usando um difratômetro Bruker D8 Discover, empregando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  a 40 kV e 40 mA, com um filtro de Ni e um detector LynxEye. O padrão de difração foi registrado dentro da faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , utilizando um tamanho de passo de  $0,02^\circ$ . A duração da análise foi ajustada para produzir um mínimo de 5.000 contagens no pico mais proeminente.

O refinamento de Rietveld com parâmetros fundamentais foi empregado para a análise mineralógica quantitativa das amostras. Esta análise foi realizada utilizando o software TOPAS 5.0 da Bruker AXS da Alemanha. O método Rietveld

(RM) foi utilizado para ajustar os modelos teóricos propostos aos dados experimentais através do método dos mínimos quadrados, continuando até que um critério de convergência aceitável fosse atendido. A qualidade dos dados foi avaliada por meio de parâmetros estatísticos, calculados conforme descrito em estudos anteriores (Protasio et al., 2021; Trindade et al., 2022)

### **5.3.8 Microscópio Eletrônico por Varredura - MEV**

Avaliações por microscopia eletrônica de varredura - MEV foram realizadas em pequenos fragmentos (pedaços) extraídos dos corpos de prova ensaiados mecanicamente das amostras de referência, com 03 (três) e 06 (meses) de exposição a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S ou gás CO<sub>2</sub>. Após a seleção das amostras de análise, as imagens realizadas pelo MEV foram capturadas a fim de visualizar e comparar o estado de degradação ao qual as fibras se encontravam em diferentes tempos de exposição aos agentes ácidos. Foi utilizado o MEVFEG Clara do laboratório de Reologia da PUC-Rio (GReo) modelo Clara da empresa TESCAN, de ultra-alta resolução que pode operar tanto em baixo quanto em alto vácuo e possui uma fonte de emissão de campo (FEG – Field Emission Gun) do tipo schottky para a formação do feixe de elétrons de tamanho muito reduzido propiciando uma resolução da ordem de nanômetros. Nesse equipamento, está acoplado um sistema de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) que possibilitou a análise química. Os fragmentos selecionados foram cuidadosamente preparados utilizando o recobrimento de prata para melhor visualização das fibras de PVA e a não degradação das mesmas durante o processo de captura das imagens.

## **5.4 Resultados e discussões**

### **5.4.1 Porosidade e permeabilidade**

A Tabela 5.2 apresenta os valores de porosidade e permeabilidade obtidos para as amostras de referência e para as amostras com fibras expostas à salmoura saturada com H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Observou-se um incremento considerável na porosidade das amostras após o período de 3 meses de exposição, tanto para as amostras expostas à salmoura com H<sub>2</sub>S quanto para aquelas expostas à salmoura com CO<sub>2</sub>.

Conforme apontado por estudos anteriores Bruckdorfer (1986); Omosebi et al. (2017b); Teodoriu & Bello (2020), o aumento da porosidade observado nas amostras expostas à combinação de salmoura e CO<sub>2</sub> pode ser atribuído às reações de bicarbonatação e aos processos de lixiviação, que resultam no aumento da porosidade e da permeabilidade. O mecanismo de degradação das amostras submetidas à ação combinada de salmoura e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) envolve a lixiviação de íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) provenientes das fases hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), simultaneamente à reação do ácido clorídrico com as fases ferritas, aluminatos e silicato bicálcico anidro (C<sub>2</sub>S), conforme referenciado por (Jacquemet et al., 2008). Ambos os processos de degradação resultam na redução das propriedades mecânicas, uma vez que as fibras de PVA são altamente estáveis em um ambiente alcalino (Bhutta et al., 2017; Wang et al., 2023).

Tabela 5.2 Resumo das medidas de porosidade e permeabilidade.

Identificação	Porosidade	Permeabilidade	Porosidade	Permeabilidade
	(%)	Kair (md)	(%)	Kair (md)
	Antes	Antes	Depois	Depois
Referência	3,059±0,21	0,0500±0,000	-	-
Fibra_0,5% - H <sub>2</sub> S	1,706±0,00	0,0096±0,000	19,91±0,82	0,151±0,025
Fibra_0,5% - CO <sub>2</sub>	1,629±0,00	0,0063±0,001	20,54±0,61	0,156±0,019

#### 5.4.2 Resistências à compressão simples (UCS)

Os principais resultados dos ensaios de compressão simples são apresentados na Figura 5.8, onde também o módulo de Young médio foi estimado a partir das medições de deformações axiais até 0,15%. A dispersão dos resultados para cada grupo de amostra ensaiada foi satisfatória evidenciando uma reprodutibilidade aceitável para as pastas de cimento. O módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para as amostras de referência com fibras, que não sofreram degradação, foram respectivamente 16,84 GPa e 0,14; os mesmos parâmetros para as pastas com fibras que sofreram exposição a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S foram respectivamente de 10,9 GPa e 0,46; para as amostras que sofreram exposição a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson foram 11,48 GPa e 0,16, respectivamente. Os resultados evidenciaram que as amostras que foram expostas ao ambiente ácido tiveram uma redução dos valores

do módulo de Young (Omosebi et al., 2017b), todavia, as amostras expostas a salmoura saturada com gás  $H_2S$  registraram um valor menor do módulo de elasticidade que as amostras expostas à salmoura saturada com gás  $CO_2$ . Quanto aos valores de resistência à compressão dos três grupos de amostras observou-se uma redução de 35% da resistência das amostras expostas a salmoura saturada com gás  $H_2S$  comparado com as amostras que não sofreram degradação e uma redução de 33% do valor da resistência das amostras expostas a salmoura saturada com gás  $CO_2$  se comparado com as amostras não degradadas (Zhang et al., 2014; Omosebi et al., 2016, 2017b).

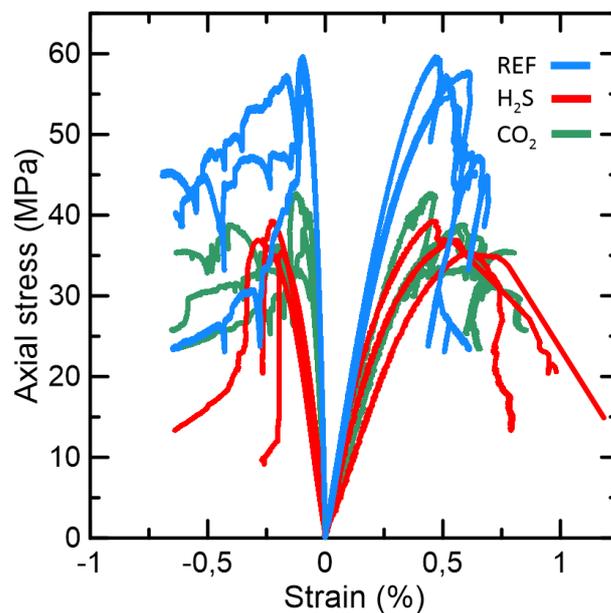


Figura 5.8 Resultados dos ensaios de compressão simples das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para as três condições de exposições: (azul) condição de referência; (vermelho) Salmoura+ $H_2S$ ; (verde) Salmoura+ $CO_2$ .

Desvios do comportamento linear inicial são observados a partir de uma deformação axial de 0,15% para as pastas de cimento não expostas aos agentes de degradação e tanto para as expostas à salmoura mais  $H_2S$  e à salmoura mais  $CO_2$ , respectivamente. As pastas de cimento diferiram significativamente em sua resistência à compressão simples (não confinada). As amostras de referência tiveram uma resistência média  $57,35 \pm 2,49$  MPa, as amostras expostas a salmoura mais o  $H_2S$  atingiram uma resistência média de  $35,16 \pm 1,93$  MPa e, as pastas de cimento expostas a salmoura mais  $CO_2$  atingiram o valor de  $33,51 \pm 4,59$  MPa. Para todos as três amostras a falha não foi abrupta após atingir o pico de carga de

compressão, devido a presença das fibras que ajudaram na capacidade de resistência após falha. Conforme registrado na Figura 5.9, seguiram um estágio de comportamento tensão-deformação não linear. Durante os ensaios foi possível controlar o processo de falha do material devido à deformação circunferencial controlada.



Figura 5.9 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão simples após 3 meses de exposição na câmara de cura.

#### 5.4.3 Resistências à compressão triaxial

De modo geral, as fibras contribuíram para a resistência friccional e, conseqüentemente, aumentaram a capacidade de resistência das amostras quando comparado com as pastas de cimento sem fibras, como anteriormente reportado por (Neves et al., 2024). Os resultados das medições de tensão-deformação dos ensaios com pressão confinante são apresentados na Figura 5.10.

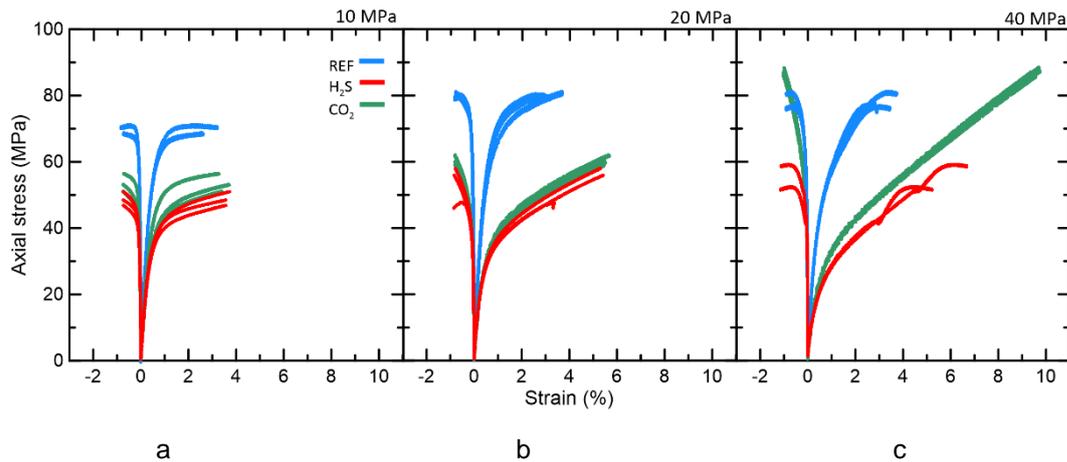


Figura 5.10 Gráficos de tensão x deformação das amostras das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição: (azul) condição de referência, (vermelho) Salmoura+H<sub>2</sub>S, (verde) Salmoura+CO<sub>2</sub> sob diferentes pressões de confinamento. (a) confinante de 10 MPa, (b) confinante de 20 MPa, (c) confinante de 40 MPa.

Observou-se que para a pressão confinante de 10 MPa houve uma redução da tensão limite das pastas de cimento reforçadas com as fibras de PVA expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S de 29,87% e de 22,92% para as amostras expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> em relação às amostras de referência. Quanto a ductilidade das amostras até o critério de ruptura do ensaio foi obtida uma deformação axial ligeiramente acima de 3,0% para todos os grupos de amostras. Por outro lado, observou-se que para a pressão confinante de 20 MPa houve um aumento de 10 MPa da tensão limite para as amostras de referência e, também, um ligeiro aumento da tensão limite para as amostras expostas aos outros dois ambientes de exposição em relação as amostras ensaiadas com 10 MPa de confinamento. Além disso, foi observado um aumento da ductilidade das amostras expostas aos agentes de degradação para a pressão confinante de 20 MPa. As amostras de referência ensaiadas com a inclusão de fibras sob pressão confinante de 40 MPa apresentaram um ligeiro aumento do limite de resistência em relação a amostras sem fibra como anteriormente apresentado por (Neves et al., 2024). As pastas de cimento expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> submetidas a pressão confinante de 40 MPa tiveram os valores de tensão limite superiores aos das amostras de referência, opostamente ao comportamento das duas pressões confinante anteriores como é possível observar na Figura 5.10c. A ductibilidade das amostras envelhecidas neste último caso aumentou em relação aos valores registrados com o confinamento de 20 MPa. A tendência para a continuidade do

endurecimento por deformação e a falta de um nível de tensão desviatória final, claro sob pressão confinante, está provavelmente ligada à compactação e fechamento de poros dentro das amostras (Xie et al., 2008). Todos os grupos de amostras exibiram falhas bem definidas dos planos em condições de teste não confinadas. Contudo, apenas as amostras expostas ao  $H_2S$  mais salmoura apresentaram um plano de falha nas amostras ensaiadas por compressão triaxial em 40 MPa conforme Figura 5.11.



Figura 5.11 Fotografia do modo de falha de um dos corpos de prova ensaiados por compressão triaxial expostos a salmoura saturada com gás  $H_2S$ .

Um resumo das propriedades elásticas medidas é apresentado na Tabela 5.3, incluindo o módulo de Young,  $E$ , o coeficiente de Poisson,  $\nu$  e a relação entre a pressão confinante e a tensão máxima do ensaio de compressão simples,  $P_c/T_{max}$ .

Tabela 5.3 Resumo das medidas do módulo de Young e coeficiente de Poisson.

Amostra	Pressão confinante (MPa)	E (GPa)	$\nu$	$P_c/T_{\max}$ UCS
Referência PVA-0,5%	0	16,84±0,74	0,14±0,01	0,00
	10	15,44±0,01	0,09±0,00	0,17
	20	15,34±0,43	0,09±0,02	0,35
H <sub>2</sub> S PVA-0,5%	40	12,30±0,06	0,08±0,01	0,70
	0	6,40±1,26	0,46±0,11	0,00
	10	10,00±0,26	0,11±0,00	0,27
CO <sub>2</sub> PVA-0,5%	20	12,37±1,06	0,09±0,02	0,54
	40	6,03±0,15	0,03±0,00	1,08
	0	11,48±1,71	0,16±0,01	0,00
CO <sub>2</sub> PVA-0,5%	10	10,48±1,07	0,13±0,01	0,26
	20	8,50±0,32	0,09±0,01	0,52
	40	6,25±0,03	0,04±0,00	1,05

Com base em medições anteriores em uma pasta de cimento de poço de petróleo comparável e sob condições de confinamento semelhantes, os módulos elásticos tendem a diminuir com o aumento da pressão de confinamento (Lorenzoni et al., 2022; Lima et al., 2022). Contudo, as amostras expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S tiveram similar valor de módulo de elasticidade nos casos sem confinamento e com confinamento de 40 MPa. Além disso, os módulos elásticos para os grupos de amostras de referência e amostras expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> exibiram sensibilidade à pressão de confinamento com diminuição dos módulos elásticos conforme a pressão confinante aumentava, o que não foi percebido no caso das amostras expostas a salmoura mais o gás H<sub>2</sub>S. Semelhantemente, as amostras expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S apresentaram uma redução significativa do módulo de elasticidade quando submetidas a uma pressão de confinamento de 40 MPa, com reduções entre 49,18% e 50,98%, respectivamente. Para esse nível de pressão de confinamento, a razão  $P_c/\sigma_{\max,UCS}$  pode explicar essa redução significativa, pois pressões hidrostáticas que excedem a capacidade desviatória do material, resulta potencialmente em danos estruturais em massa. Além disso, o efeito de  $P_c/\sigma_{\max,UCS} > 1$  também pode explicar a rápida transição entre as zonas elástica e plástica observada na Figura 5.10, resultando em um comportamento de endurecimento por deformação acentuado.

Observou-se que os módulos de elasticidade para as pastas de cimento expostas aos agentes de degradação tiveram redução dos valores em relação as amostras de referência. Os valores dos módulos foram reduzidos conforme houve o aumento das pressões confinantes como anteriormente reportado por (Neves et al., 2024). A mesma redução foi observada nas amostras não degradadas, mas não de modo significativo. A deformação volumétrica medida a partir dos ensaios triaxiais permitiu constatar um aumento gradativo das deformações volumétricas das amostras que passaram pelo processo de degradação, por outro lado, as amostras não degradadas registraram uma ligeira manutenção das deformações volumétricas conforme aumento das pressões confinantes. As pastas de cimento reforçadas com as fibras de PVA após a exposição exibiram deformação volumétrica considerável sob condições confinadas e uma deformação volumétrica semelhante à deformação axial medida, conforme registrado nos gráficos da Figura 5.12. Este comportamento é correlacionado com o valor relativamente pequeno do coeficiente de Poisson apresentado na tabela 4.3 para as pastas de cimento envelhecidas.

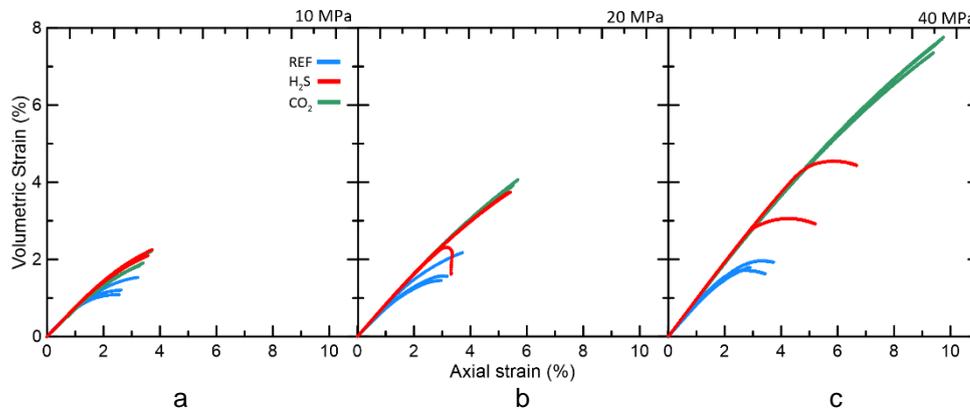


Figura 5.12 Gráficos de deformação volumétrica x deformação axial dos corpos de prova ensaiados por compressão triaxial das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição: para cada condição de exposição: (azul) condição de referência, (vermelho) Salmoura+H<sub>2</sub>S, (verde) Salmoura+CO<sub>2</sub> sob diferentes pressões de confinamento. (a) confinante de 10 MPa, (b) confinante de 20 MPa, (c) confinante de 40 MPa.

Um outro comportamento interessante observado durante os ensaios triaxiais foi a relação da pressão confinante, durante o processo de confinamento das amostras dentro da câmara de compressão triaxial. Esse comportamento foi melhor observado nos valores de deformação axial e volumétrica registrados pelas amostras que foram expostas a salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S e ao gás CO<sub>2</sub>,

respectivamente. Observou-se que até a pressão confinante de 20 MPa as amostras expostas mantêm suas propriedades elásticas, mas acima de 20 MPa as amostras foram deformadas plasticamente antes da aplicação da tensão desviadora, como pode ser visto na Figure 5.13.

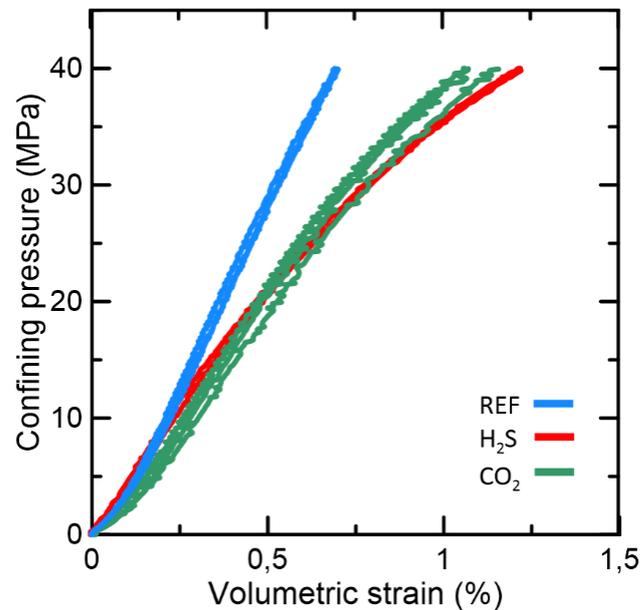


Figura 5.13 Gráficos de pressão confinante x deformação volumétrica das amostras das amostras com fibras de PVA após 3 meses de exposição para cada condição de exposição.

Vale ressaltar também que devido a presença de fibras na pasta de cimento, é percebido uma deformação volumétrica um pouco mais acentuada que a reportada por (Neves et al., 2024). O efeito do confinamento em ambas as deformações é discutido por (Xie et al., 2008). Segundo Xie et al. (2008) esse comportamento da deformação plástica é caracterizado por dois mecanismos: pelo cisalhamento desviatório e pelo colapso de poros. Nesse caso em especial com a inclusão das fibras, a degradação sofrida por elas também colaborou com esse comportamento. A deformação volumétrica nesse caso é dominada pela compactação volumétrica dos poros. Obviamente esse comportamento mecânico também está correlacionado ao efeito da degradação ao qual as amostras reforçadas com as fibras foram expostas e, mais uma vez, a deformabilidade do material permitida pela inclusão das fibras. Como a matriz não entra em colapso, o aumento gradual da compactação dos poros resulta em um endurecimento por deformação e pela ausência de qualquer pico de resistência bem definido ou perda de capacidade de suporte de carga (Nelson &

Guillot, 2006). Vale ressaltar que, além das condições de exposição, as amostras passaram por diferentes procedimentos de cura. Como as amostras de referência foram curadas apenas sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, não é possível tirar conclusões sobre a influência da pressão de cura no comportamento de compressão triaxial.

#### 5.4.4 Resistências à flexão

A Figura 5.14 mostra a tensão aplicada em função da abertura da fissura (CMOD) para cada condição a qual as amostras foram expostas: pasta de cimento de referência (sem exposição), pasta de cimento reforçada com 0,5% de fibras de PVA, pasta de referência e pasta reforçada com fibras de PVA expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> durante seis meses.

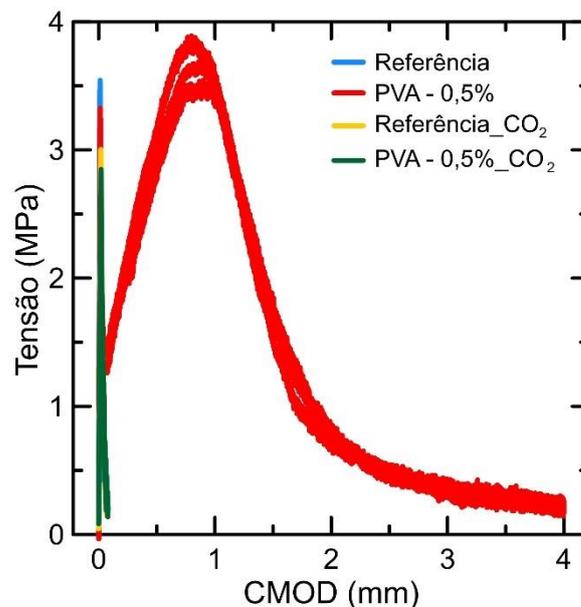


Figura 5.14 Gráficos de todas as amostras das amostras com fibras de PVA após 6 meses de exposição para cada condição de exposição do ensaio de flexão.

Conforme a Figura 5.14, é possível observar que o comportamento da curva do ensaio de flexão das amostras sob condições de referência, sem exposição ao ambiente de degradação, tanto quanto as amostras da pasta de referência e da pasta reforçada com as fibras de PVA após o período de exposição de seis meses tiveram o mesmo comportamento mecânico, opostamente ao comportamento da pasta com o reforço das fibras de PVA sem a exposição ao ambiente de degradação. Ou seja,

o processo de exposição ao agente ácido durante o período de seis meses degradou de tal forma as fibras de PVA que elas perderam completamente a função como reforço para a matriz cimentícia. A comparação entre as amostras de referência e as amostras após a exposição durante o ensaio de flexão permitiu observar que as amostras de referência (curva do gráfico azul) atingiram uma tensão maior que as amostras envelhecidas (curva do gráfico amarelo), contudo, elas apresentaram praticamente a metade da abertura de fissura que as amostras degradadas, conforme Figura 5.15.

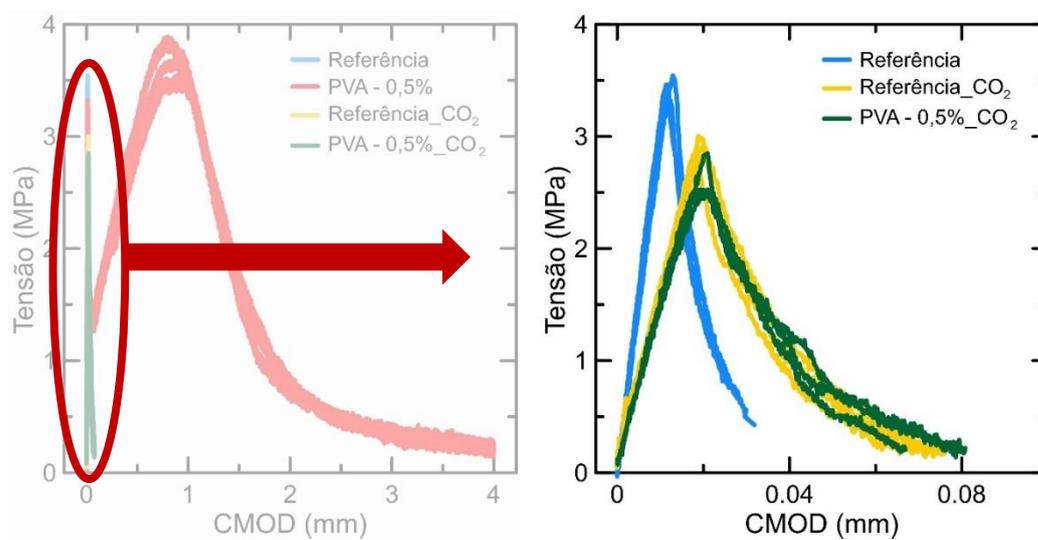


Figura 5.15 Gráficos do ensaio de flexão das amostras para cada condição de exposição. Comparação ampliada entre a amostra de referência e as amostras após o período de exposição.

Um resumo das propriedades medidas a partir dos ensaios de flexão das amostras é apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Resumo das medidas dos ensaios de flexão.

Amostras	P <sub>lop</sub> (kN)	Sig <sub>malop</sub> (MPa)	P <sub>u</sub> (kN)	Sig <sub>mau</sub> (MPa)	fr,1 (MPa)	fr,2 (MPa)	fr,3 (MPa)	fr,4 (MPa)	T <sub>4,0</sub> (J)
Referência	0,56 (± 0,01)	3,5 (± 0,07)	-	-	-	-	-	-	-
PVA 0,5%	0,53 (± 0,01)	3,31 (± 0,07)	0,6 (± 0,03)	3,75 (± 0,17)	2,98 (± 0,14)	1,71 (± 0,11)	0,48 (± 0,03)	0,28 (± 0,02)	0,88 (± 0,02)
Referência - CO <sub>2</sub>	0,47 (± 0,01)	2,92 (± 0,08)	-	-	-	-	-	-	-
PVA 0,5% - CO <sub>2</sub>	0,42 (± 0,03)	2,63 (± 0,19)	-	-	-	-	-	-	-

As amostras após o período de exposição apresentaram uma tensão menor que as amostras de referência e uma abertura de fissura aproximadamente o dobro

das amostras de referência. Uma outra constatação após os ensaios de flexão foi que as pastas de cimento reforçadas com as fibras de PVA após o período de exposição de seis meses perderam totalmente a sua função de ancorar a matriz cimentícia. Em geral, as amostras reforçadas com fibra apresentaram tensões residuais superiores às aberturas de fissuras, contudo, o comportamento mecânico da matriz com o reforço das fibras de PVA após o período de exposição teve um comportamento frágil e com baixa resistência à tração e a capacidade de deformação. A tenacidade do material, que traduz a capacidade residual de absorver energia, ficou nitidamente visível quando se compara a área abaixo dos gráficos da Figura 5.14. Portanto, a capacidade das pastas de cimento reforçadas com fibras de PVA quando exposta a salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$  sob pressão e temperatura elevadas perde a sua capacidade de absorver a energia após a matriz sofrer uma fratura. As propriedades mecânicas da pasta de cimento reforçada com as fibras, tais como a resistência à tração e à tenacidade, podem ser afetadas devido a combinação dos efeitos da carbonatação e da temperatura na matriz de cimento e nas fibras conforme reportado por (De Lhoneux et al., 2002; Sahmaran & Li, 2008; Daskiran et al., 2022). Finalmente, uma vez que se considerou a aplicação final da fibra de PVA como reforço da pasta de cimento para poços de petróleo em ambiente ácido e sob temperatura e pressão elevadas fica inviabilizada. Dado que o objetivo com a inclusão das fibras é tornar a matriz de cimento mais tenaz e capaz de resistir a tensões in-situ, gradientes de temperatura e exposição a vários agentes químicos, garantindo a sua integridade estrutural e durabilidade a longo prazo para vedar eficazmente potenciais rotas de fuga.

A Figura 5.16 ilustra as três situações de exposição as quais as fibras foram expostas: 0, 3 e 6 meses, respectivamente.

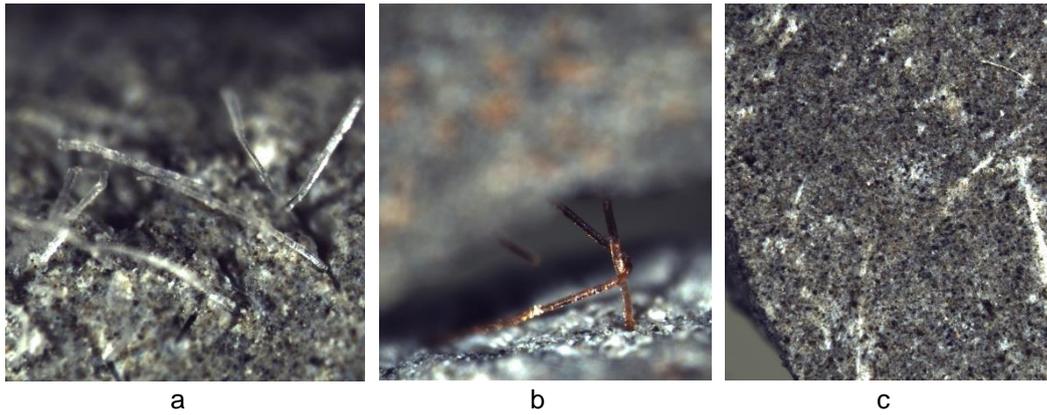


Figura 5.16 Imagens de microscopia óptica das fibras de PVA em diferentes períodos de exposição: (a) Imagem de microscópio óptico da matriz sem ataque, (b) Imagem de microscópio óptico após 3 meses de exposição, (c) Imagem de microscópio óptico após 6 meses de exposição.

A Figura 5.17 ilustra a fotografia da ruptura do corpo de prova após o ensaio de flexão. É possível visualizar somente os rastros das fibras na face da matriz da amostra.



Figura 5.17 Fotografia da seção transversal rompida de uma das amostras após o ensaio de flexão ensaiada após seis meses de exposição das fibras de PVA em salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$ .

Em geral, as fibras de PVA são consideradas por terem uma durabilidade em ambientes alcalinos, e os resultados dos testes realizados mostraram que as propriedades mecânicas delas são mantidas após exposições aceleradas (Horikoshi et al. 2006). No entanto, compósitos cimentícios quando expostos a ambientes altamente alcalinos pode levar a modificações na microestrutura do material e, portanto, mudanças nas propriedades do compósito (Sahmaran & Li, 2008). A diminuição do valor de pH da solução, tornando-a mais ácida em relação ao valor

que iniciou os experimentos, devido ao processo de carbonatação garantiu a modificação das características das fibras na matriz da pasta de cimento (Son et al., 2005). A durabilidade de longo prazo das fibras de PVA em ambientes carbonatados é uma preocupação. A acidez do ambiente de exposição pode tornar as fibras mais suscetíveis a processos de degradação mesmo com alguns estudos afirmando que as fibras de PVA são menos suscetíveis a reações ácidas e alcalinas (Zhu et al., 2018; Zhang et al., 2022b, 2024).

#### **5.4.5 Difração de raio-X**

Após a exposição prolongada a um ambiente corrosivo, a dissolução dos produtos de hidratação do cimento e a precipitação dos produtos de carbonatação ocorrem dentro da matriz do cimento (Li et al., 2021b; Rimmelé et al., 2008). Os ensaios de difração de raio-X (XRD) são fundamentais para analisar as fases cristalinas das amostras de cimento. Cada fase exibe uma intensidade de pico única diretamente proporcional à sua concentração. A concentração dos produtos de hidratação sofre alterações significativas quando o cimento Portland comum é misturado com aditivos. Da mesma forma, quando expostos a ambientes contendo  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ , os produtos de hidratação são transformados, por exemplo, em produtos de carbonatação, resultando em uma redução em sua concentração (Metalssi et al., 2020). Os padrões de difração das pastas de cimento classe G das amostras expostas ao ambiente corrosivo simulando um poço de petróleo de três mil metros de profundidade são descritos na Figura 5.18 e as fases e suas proporções derivadas da análise de refinamento de Rietveld são detalhadas na Tabela 5.5. Essas fases foram identificadas a partir das amostras coletadas da região que foi afetada pelo avanço da frente de degradação para cada condição de exposição ao qual as pastas de cimento foram submetidas (área afetada) em comparação com a região não afetada (referência).

Os padrões obtidos das amostras expostas a salmoura saturada com gás  $\text{H}_2\text{S}$  identificaram a presença de uma pequena quantidade de calcita. A presença desse carbonato de cálcio é devido à carbonatação parcial das amostras (Lecolier et al., 2006). Por outro lado, a fase mais intensa identificada na área afetada pela solução da salmoura com o gás  $\text{H}_2\text{S}$  foi o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), denominado Roseanita. A identificação da fase Roseanita foi explorada em pesquisas anteriores,

como por (Richardson, 1999) e essa fase é responsável pelo crescimento cristalino de partículas de C-S-H, facilitando a disseminação de géis de C-S-H, conforme discutido por (Gastaldi et al., 2016). Além disso, compostos de hidratação tardia, como C<sub>2</sub>S (belita) e C<sub>4</sub>AF (ferrita), foram identificados na maioria das amostras coletadas da matriz de pasta de cimento. O aparecimento das fases belita e ferrita confirma o consumo gradual dessas fases por mecanismos de hidratação, em linha com as descobertas de (Scrivener et al., 2004; Scrivener & Nonat, 2011). A ausência de alita (C<sub>3</sub>S) nas análises se deve ao seu consumo completo, pois as amostras já passaram por mais de três meses de cura. Além disso, de acordo com Li et al. (2021a); Palou et al. (2014), a cura sob condições de temperatura elevada acelera a formação dos produtos primários de hidratação C-S-H e CH, o que também explica o consumo total da fase alita.

Os padrões das amostras expostas a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> indicaram que a fase cristalina primária formada durante a exposição da pasta de cimento classe G foi a calcita (CaCO<sub>3</sub>) na superfície afetada pela frente de degradação. Conforme Omosebi et al. (2017) a carbonatação de C-S-H resulta na formação de calcita. Maior exposição ao CO<sub>2</sub> leva o C-S-H a uma maior taxa de carbonatação, resultando em excesso de CaCO<sub>3</sub> formada a partir da dissolução de hidróxido de cálcio (CH). Conforme observado por Castellote et al. (2009), esse fenômeno é responsável pela ausência de hidróxido de cálcio nas análises das amostras da área afetada pela frente de degradação. A ausência de C<sub>2</sub>S nas análises, segundo Castellote et al. (2009), deve-se ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. Diversas alterações ocorrem na pasta de cimento quando exposta à salmoura saturada por CO<sub>2</sub>, com consequências para sua microestrutura e propriedades. Entre esses processos, destacam-se a hidratação e a retração química, a expansão e pressurização térmica, a transformação dos silicatos de cálcio, a descalcificação, a carbonatação e a lixiviação mineral. Esses processos resultam em mudanças na porosidade, resistência mecânica e química, bem como uma diminuição do pH como anteriormente reportados por (Neves et al., 2024).

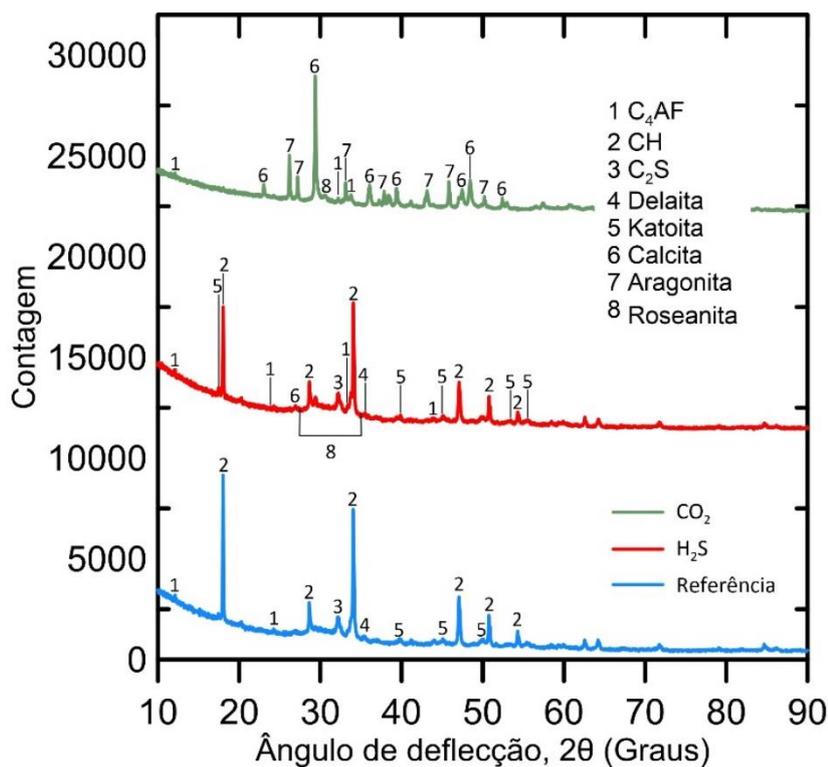


Figura 5.18 Resposta da difração de raios-X mostrando a identificação do pico das fases da pasta de cimento após 6 meses de exposição para cada condição de exposição (azul – referência; vermelho – salmouras saturada com H<sub>2</sub>S; verde – salmouras saturada com CO<sub>2</sub>).

Tabela 5.5 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.

Fases	Referência	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> S	22,4	14,5	-
C <sub>4</sub> AF	16,1	10,1	10,3
Roseanita	15,1	12,0	27,6
CH	39,8	46,1	-
Calcita	6,6	3,7	37,4
Dellaita	-	9,7	-
Aragonita	-	-	24,7
Katoita	-	3,9	-
Parâmetros de ajuste			
Rwp	4,01	3,81	5,16
GOF	1,42	1,29	1,39

É importante mencionar que a área afetada pelas reações devido ao contato com os agentes corrosivos é restrita a uma zona externa da amostra, o que não explica totalmente a perda de propriedades mecânicas, conforme destacado na seção anterior. O processo de cura inicial, conduzido sob condições de pressão e temperatura ambiente, promoveu transformações de natureza química e mecânica nas amostras avaliadas (Šavija & Luković, 2016; Neves et al., 2024). De acordo com Meng et al. (2022), o método de cura tradicional, caracterizado por ciclos de resfriamento/despressurização e aquecimento/pressurização, apresenta a desvantagem de introduzir micro defeitos e tensões induzidas nas amostras, as quais podem influenciar os resultados dos ensaios mecânicos realizados posteriormente.

Além da análise de difração de raios-X, o pH das amostras da solução de salmoura foi medido para caracterizá-lo e correlacioná-lo com as discussões sobre a análise das fases cristalinas das amostras de cimento. O valor inicial registrado da solução foi de 8,25 a uma temperatura de 25°C. Após a exposição do primeiro grupo de amostras à salmoura saturada com gás H<sub>2</sub>S, ver figura 4.19, a solução registrou um valor de pH de 12,53 a 25°C. Além da variação do pH, o líquido apresentou coloração amarelada. O valor registrado indicou um incremento da alcalinidade da solução subsequente ao ataque às pastas de cimento. A modificação da composição química dos materiais cimentícios é função tanto da composição intrínseca do cimento quanto da acidez da solução agressiva, expressa pelo seu pH (Lecolier et al., 2006). Esse aumento de pH também foi observado em experimentos conduzidos por Lende et al. (2021), que registraram valores de pH variando de 11,6 a 11,7 após dois meses de exposição. Posteriormente, o segundo grupo de amostras foi exposto à salmoura e ao gás CO<sub>2</sub>, ver figura 5.19b. Semelhante ao grupo anterior, o pH da solução foi medido novamente após completar o período de exposição. O valor medido para esta amostra foi de 7,18 a 25°C, com aparência transparente. Assim, foi observada uma diminuição da alcalinidade do pH da solução, consistente com os achados anteriores da literatura (Papadakis et al., 1992b; Šavija & Luković, 2016; Omosebi et al., 2017b; Li et al., 2021a).

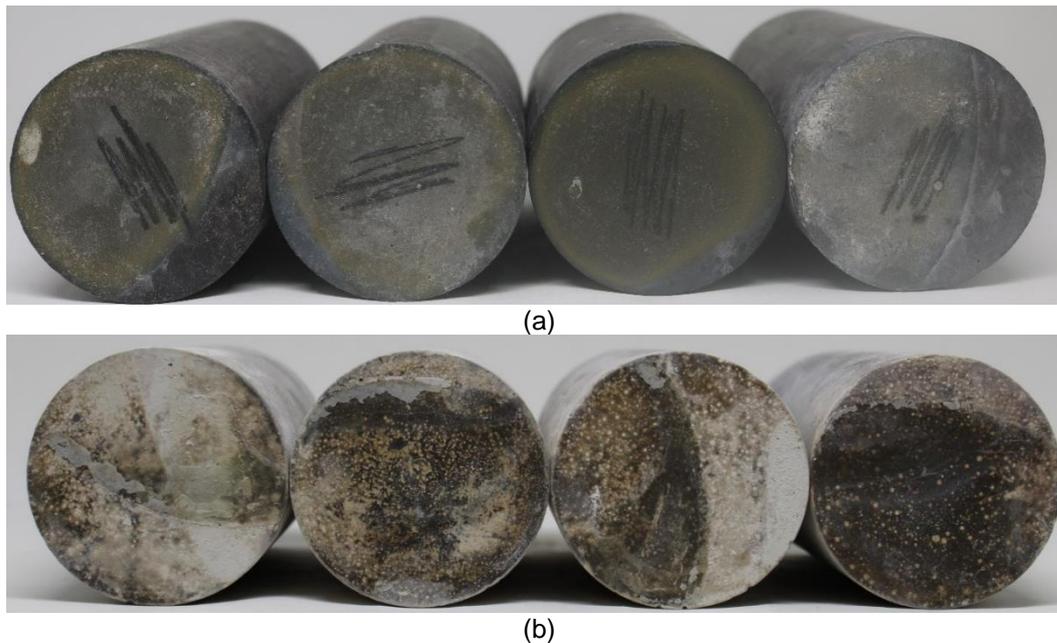


Figura 5.19 Caracterização visual depois do período de exposição por três meses de cada um dos grupos analisados. (a) Amostras expostas a salmoura saturada com gás  $H_2S$ ; (b) Amostras expostas a salmoura saturada com gás  $CO_2$ .

Outro grupo de amostras foram envelhecidas na autoclave apenas com salmoura saturada com dióxido de carbono por um período de exposição de 06 (seis) meses. O objetivo foi avaliar por um período maior que três meses o impacto que esse ambiente corrosivo ocasionaria às amostras de pasta de cimento com a inclusão das fibras de PVA e, assim, avaliar a integridade da matriz cimentícia bem como das fibras utilizadas. O pH da solução foi medido após completar o período de exposição. O valor registrado para esse grupo de amostras foi de 6,71 a  $25^\circ C$ , com aparência avermelhada. Assim, foi observada uma diminuição da alcalinidade inicial do pH da solução para uma condição ácida, conforme também evidenciado por (Kim et al., 2011; Zhang & Shao, 2016).

Como mencionado na subseção anterior, as fibras de PVA após esse período de exposição praticamente desapareceram da matriz cimentícia. Contudo, as fases e suas proporções foram quantificadas da matriz da pasta de cimento conforme os gráficos da Figura 5.20. Foram coletadas amostras em três locais distintos dos corpos de prova ensaiados: a pasta de cimento não afetada pela frente da degradação (referência); a pasta de cimento com a inclusão de fibras de PVA da zona afetada pela frente de degradação; a pasta de cimento da zona afetada pela frente de degradação.

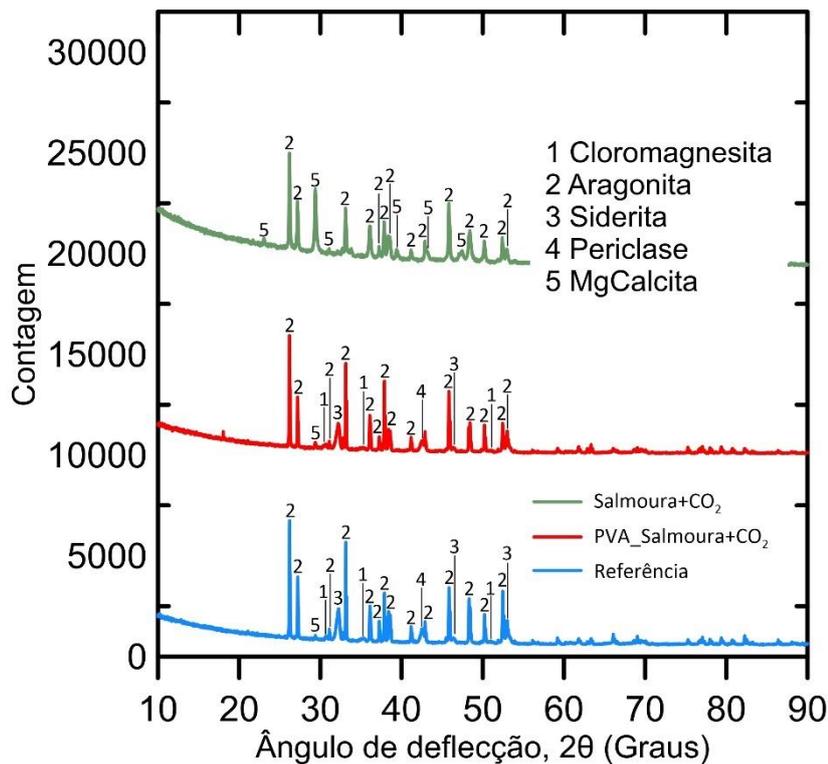


Figura 5.20 Difração de raios-X dos picos das fases de cimento das amostras após 6 meses de exposição à salmoura saturada com gás  $\text{CO}_2$ .

Como apresentado na tabela 5.6, vale ressaltar que o período de exposição de seis meses ao qual as amostras foram submetidas fez desaparecer por completo a fase  $\text{C}_4\text{AF}$ . Essa fase foi anteriormente observada durante o período de exposição de três meses nas amostras expostas a salmoura saturada com dióxido de carbono como registrado no gráfico da Figura 5.18. As fases aragonita e calcita continuaram presentes, contudo, as amostras com seis meses de exposição apresentaram um salto considerável da proporção de aragonita registrada e com uma ligeira redução do valor da proporção de calcita. As amostras coletadas do interior das pastas de cimento não afetada pela frente de degradação apresentaram a identificação das mesmas fases que as amostras obtidas da pasta de cimento com a inclusão de fibras de PVA da zona afetada pela frente de degradação. Houve no entanto, uma ligeira diferença das proporções das fases periclase e siderita em aproximadamente 2%. A periclase é um óxido de magnésio presente na análise de DRX proveniente da presença de  $\text{MgO}$  da composição da salmoura conforme componentes já mencionados na tabela 4.5 no Capítulo 4. A siderita, por sua vez, é um carbonato mais raro do grupo da calcita, sua constituição na análise química da difração de raio-X contabilizou aproximadamente 48% de presença de ferro.

Tabela 5.6 Resumo das fases e proporções identificadas das amostras coletadas.

Fases	Referência	PVA-Salmoura+CO <sub>2</sub>	Salmoura+CO <sub>2</sub>
Cloromagnesita	4,53	4,22	-
Aragonita	74,57	73,84	71,3
Siderita	15,15	13,18	-
Periclase	2,82	4,15	-
MgCalcita	1,16	1,99	28,7
Parâmetros de ajuste			
Rwp	7,90	7,98	4,78
GOF	1,55	1,55	1,52

A Figura 5.21 apresenta o aspecto visual das amostras submetidas à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> após o período de seis meses de exposição.

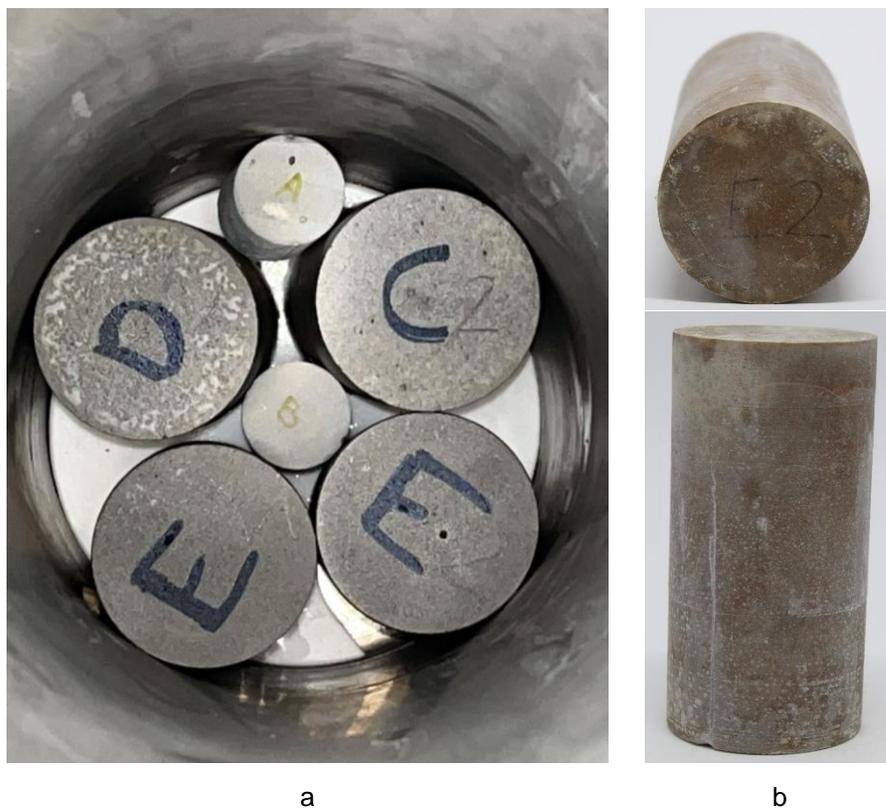


Figura 5.21 Caracterização visual das amostras após o período de exposição de seis meses. (a) Amostras antes da exposição; (b) Amostras após a exposição.

#### 5.4.6 MEV/EDS

A avaliação analítica por meio de fotomicrografias foi realizada por meio do Microscópio de Varredura Eletrônica – MEV de ultra alta resolução da fabricante Tecscan, operando a 300pA e a 10kV e as análises elementares e químicas pelo Espectrômetro por Energia Dispersiva – EDS da marca Oxford, do Grupo de Reologia da PUC-Rio. Inicialmente as amostras foram meticulosamente selecionadas a partir dos corpos de prova ensaiados por compressão simples de ambas as condições de exposição as quais as amostras foram submetidas: salmoura+H<sub>2</sub>S e salmoura+CO<sub>2</sub>, respectivamente. Em seguida, as amostras foram posicionadas no porta amostras do equipamento onde foram cuidadosamente preparadas utilizando o recobrimento de prata para melhor visualização das fibras de PVA e a não degradação das mesmas durante o processo de captura das imagens (processo de metalização) para isolamento elétrico da amostra e mitigação de artefatos na imagem gerada por conta do acúmulo de carga elétrica. Para as análises EDS as amostras foram recobertas com carbono (processo de evaporação).

Conforme Figura 5.22b é possível visualizar como a fibra ficou bem aderida à matriz da pasta de cimento após o período de três meses. Ao passo que na fotografia é possível observar que a fibra não foi arrancada da matriz, mas foi partida durante a preparação da amostra e a outra parte ainda permaneceu aderida à matriz. De acordo com Pizzol et al. (2014b), a matriz de cimento do compósito cimentício carbonatado é densa e compacta que, por sua vez pode melhorar o contato entre as fibras e a matriz da pasta de cimento favorecendo uma melhor adesão entre elas. Além disso, a carbonatação do hidróxido de cálcio (CH) é acompanhada pelo aumento do volume de sólidos (Johannesson & Utgenannt, 2001). O CaCO<sub>3</sub> é precipitado na estrutura dos poros da matriz, atuando também como ligante, preenchendo os vazios e bloqueando assim a entrada de água, devido à diminuição do tamanho dos poros (Arandigoyen et al., 2006b; Hyvert et al., 2010). Essa adesão da fibra à matriz é uma clara evidência de que a carbonatação acelerada melhora o contato entre as fibras e a matriz de cimento (Pizzol et al., 2014b).

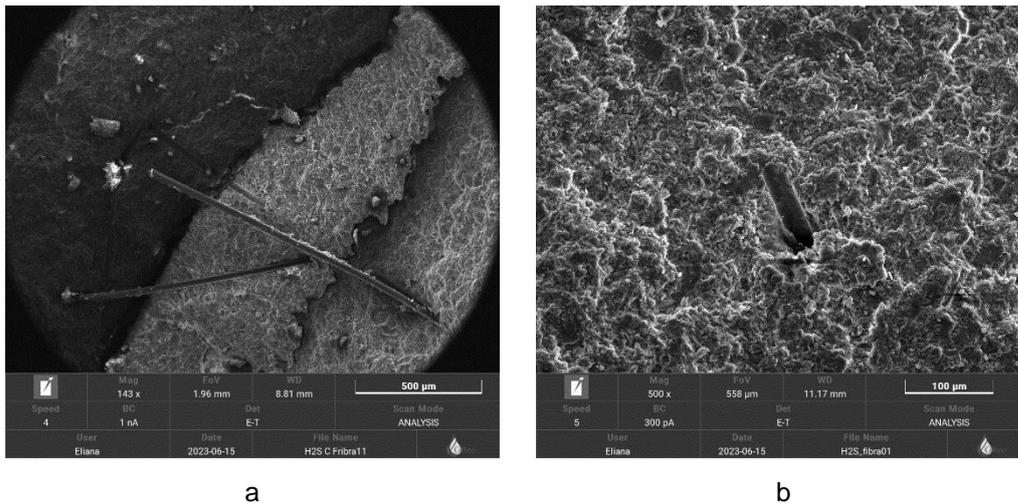


Figura 5.22 Imagens de MEV das pastas de cimento reforçadas com fibra após o período de exposição de 3 meses à salmoura saturada com gás  $H_2S$ . (a) Fibras de PVA aderidas à matriz da pasta de cimento, (b) Fibra de PVA aderida à matriz após ter sido partida.

A Figura 5.23 registra que a fibra permanece imersa na matriz da pasta de cimento sem sinais visíveis de degradação, mesmo após exposição à salmoura saturada com  $CO_2$ . O aumento da porosidade e permeabilidade, conforme apresentado no subitem 5.4.1, e a redução do pH não foram suficientes para que a carbonatação atingisse e degradasse as fibras em três meses de exposição. Segundo Šavija and Luković (2016), a carbonatação pode reduzir o pH e fortalecer tanto a matriz de cimento quanto as fibras. Santos et al. (2015) observaram que a precipitação de carbonato de cálcio na interface fibra-matriz reduziu a porosidade ao redor das fibras, limitando sua exposição à carbonatação.

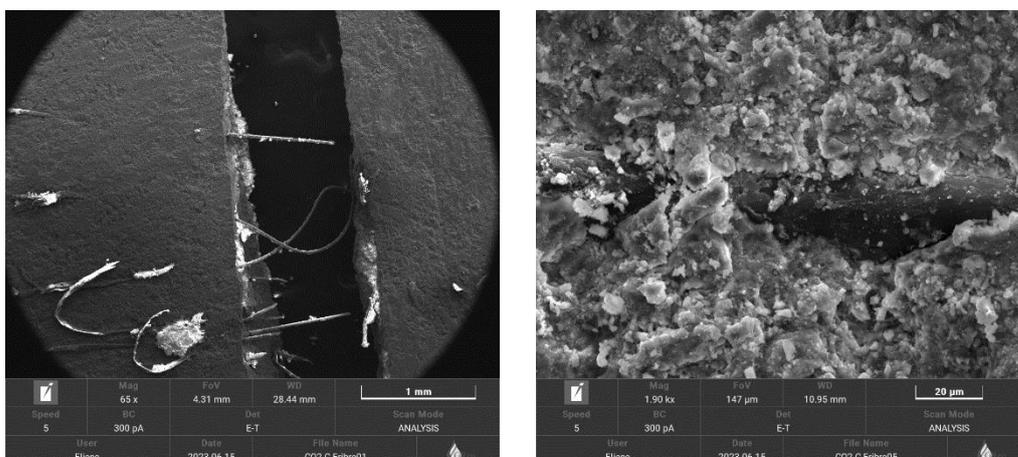


Figura 5.23 Imagens de MEV das pastas de cimento reforçadas com fibra após o período de exposição de 3 meses à salmoura saturada com gás  $CO_2$ .

Conforme mencionado, sequencialmente as análises de MEV, foram realizadas as análises elementares e químicas das amostras preparadas. Os mapas de EDS da amostra exposta a salmoura saturada com gás  $H_2S$ , ver Figura 5.24, apresentaram os elementos cálcio, óxido, silício, ferro, alumínio, enxofre e magnésio. A partir da composição química da pasta de cimento dada na Tabela 4.1, no Capítulo 4, é possível observar que os cinco primeiros elementos estão relacionados propriamente à pasta de cimento e suas fases características de hidratação, a presença do enxofre deve-se a exposição ao gás  $H_2S$  e o magnésio por causa da composição da solução da salmoura, conforme tabela 4.5 do Capítulo 4. Enquanto o mapa de EDS da amostra exposta a salmoura saturada com gás  $CO_2$ , ver Figura 5.25, indicou a presença dos seguintes elementos: cálcio, óxido, silício, carbono, ferro, alumínio, magnésio e sódio. Da mesma forma que as pastas expostas na primeira condição de degradação, os cinco primeiros elementos identificados estão correlacionados aos carbonatos, silicatos e aos aluminatos e ferro aluminatos presentes nos produtos de hidratação do cimento. Enquanto a presença do sódio e do magnésio são devidos a composição química da salmoura utilizada na solução de exposição.

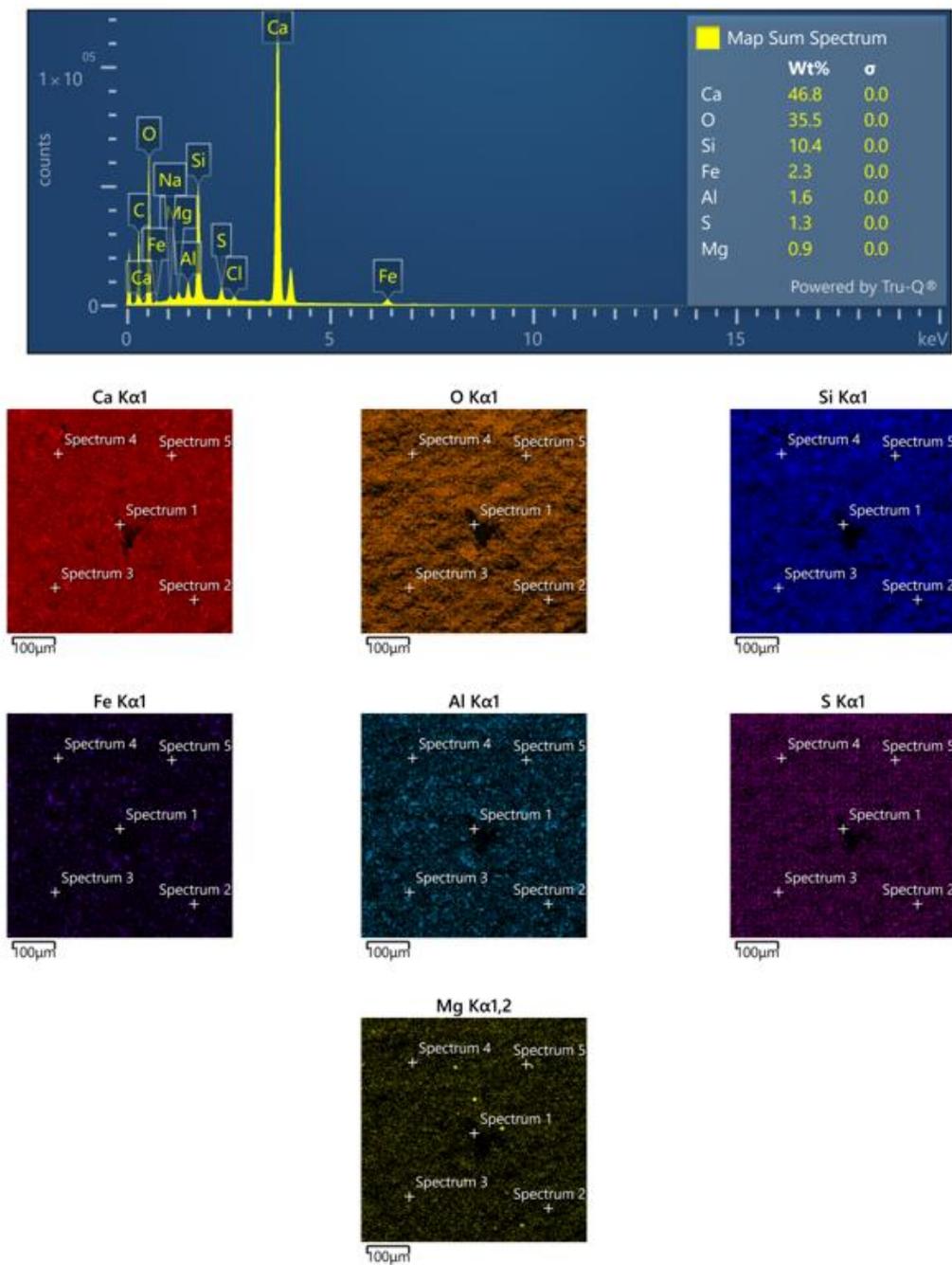


Figura 5.24 Mapa do EDS das amostras de pasta de cimento exposta a salmoura saturada com gás  $H_2S$ .

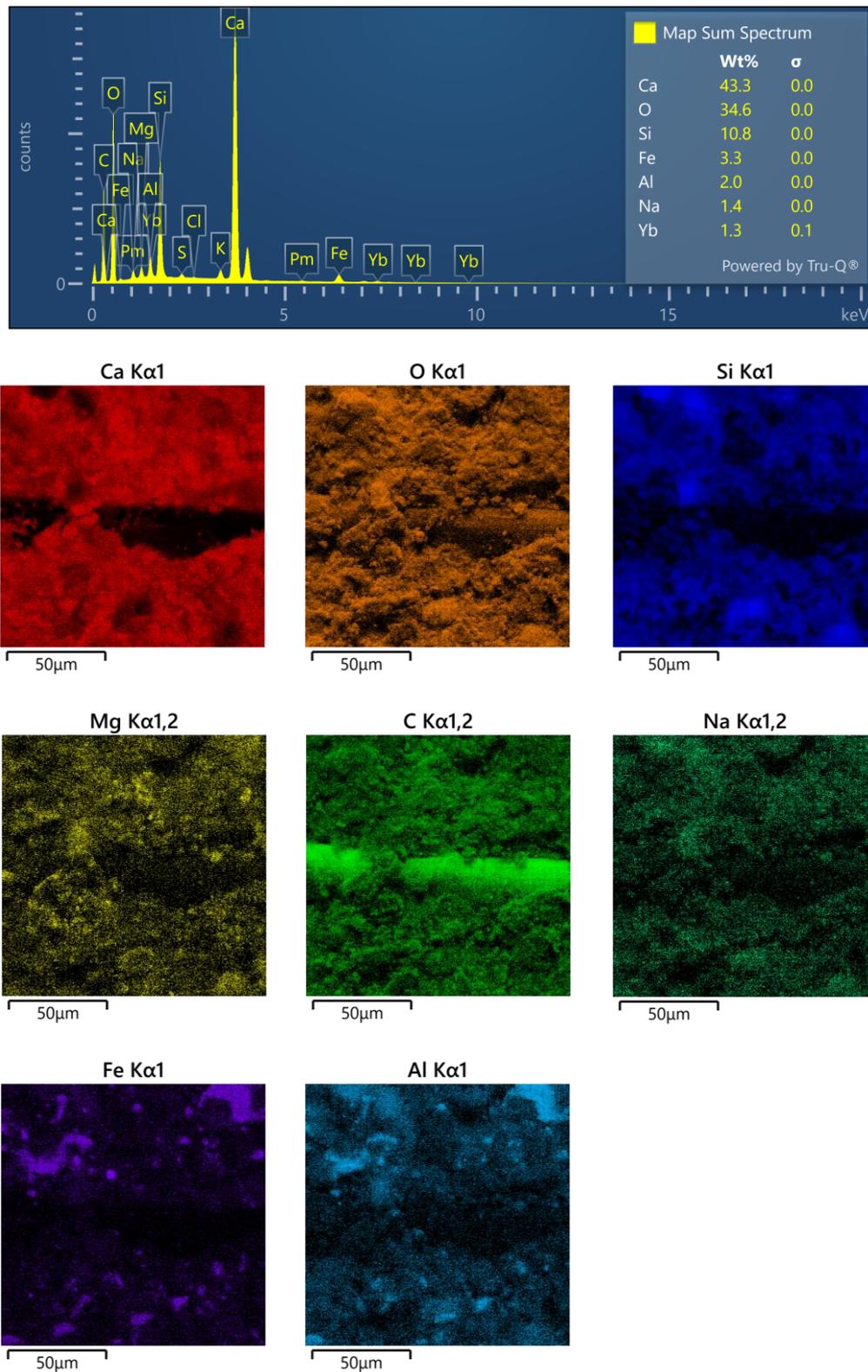


Figura 5.25 Mapa do EDS das amostras de pasta de cimento exposta a salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>.

Como pode ser observado na Figure 5.26 é possível visualizar a integridade das fibras de PVA em diferentes períodos de exposição das amostras a salmoura

saturada com gás CO<sub>2</sub>. Conforme indicado na Figura 5.16, nos primeiros três meses de exposição a agentes corrosivos, a fibra permaneceu aderida à matriz da pasta de cimento. No entanto, após seis meses, observou-se sua total degradação e a perda completa da ligação com a matriz. Além disso, verificou-se uma redução significativa do pH da solução, atingindo um nível ácido (Figura 5.5c), sugerindo que a acidez dentro da matriz cimentícia pode ter sido ainda maior. Segundo Kim et al., (2011), as fibras de PP e PVA quando expostas a ambiente severos com pH de solução baixo apresentaram significativa diminuição da resistência residual média e tenacidade na flexão devido a desfragmentação das fibras pela ação do ácido expostos por vinte e sete meses. Com o tempo as fibras de PVA podem sofrer alterações devido ao ambiente carbonatado. Pode haver risco de fragilização, onde as fibras perdem sua flexibilidade e resistência à tração, o que pode comprometer o desempenho geral do concreto reforçado com fibras. Segundo Ochi et al., (2007), que conduziu testes de durabilidade e resistência mecânica de fibras de PVA em ambiente alcalino constatou que as fibras de PVA perderam 56% da sua resistência à tração quando submetidas ao processo de imersão em água destilada com hidróxido de sódio sob 60°C por cento e vinte horas. Roque et al., (2009), conduziu testes em diferentes tipos de fibras, dentre elas, fibras de PVA em ambientes que simulavam água do mar e água com pH ácido de 4,5 por quarenta e cinco dias. Com o uso de um MEV com ampliação de 1000 x (mil vezes) foi observado danos provocados à superfície das fibras de PVA em solução salina tanto quanto em solução ácida. No mesmo estudo foi constatado os mecanismos de deterioração esperado tanto para as fibras quanto para a pasta de cimento expostos ao ambiente ácido. Segundo o autor, a fibra de PVA apresenta perda de massa durante o processo de exposição. Conforme reportado por Zeng et al. (2021) a temperatura impacta na deterioração das fibras de PVA acima dos 200 °C, ou seja, as fibras a partir desta temperatura são deterioradas por perda de massa e criam com a degradação canais na matriz cimentícia (Sahmaran et al., 2010; Liu & Tan, 2017; Du et al., 2018). A durabilidade a longo prazo das fibras de PVA em ambientes carbonatados somado a salinidade, temperatura e pressão, tendem a comprometer a integridade das fibras de PVA bem como a própria matriz cimentícia como reportado pelos diversos autores já citados.

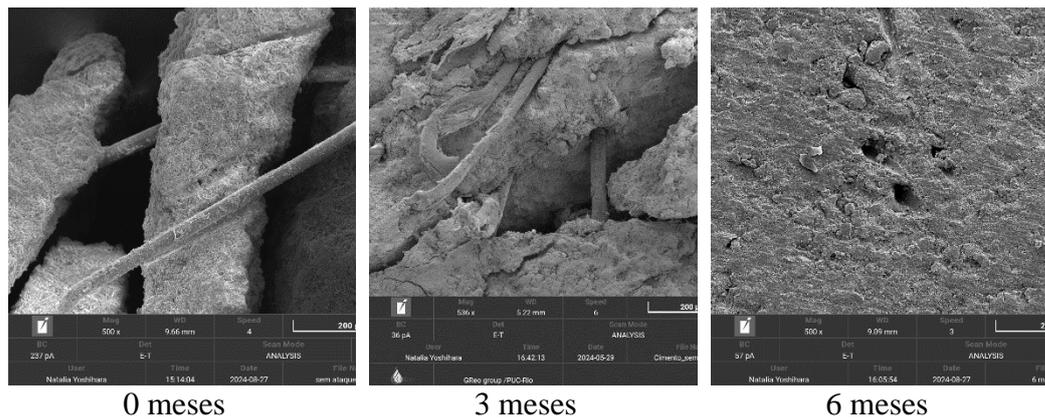


Figura 5.26 Imagens de MEV das fibras de PVA após exposição à salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub> em diferentes períodos.

## 5.5 Conclusões

O principal objetivo deste estudo é ampliar a base de conhecimento existente sobre as reações de pastas de cimento classe G para poços de petróleo reforçadas com fibras quando submetidas a ambientes de salmoura mais ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) ou salmoura mais dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) sob condições de elevada pressão e temperatura. Esta pesquisa investigou a durabilidade das pastas reforçadas com fibras de PVA ao serem solicitadas a ambiente que simula a condição de um poço de três mil metros de profundidade e aos agentes a ele relacionados. Sendo assim, a exposição das propriedades físicas, químicas e mecânicas das pastas de cimento foram avaliadas e, as seguintes conclusões deste estudo são apresentadas:

- As fibras de PVA são degradadas e perdem a sua função estrutural após seis meses de exposição ao ambiente de salmoura saturada com dióxido de carbono;
- As fibras de PVA quando expostas por três meses ao ambiente contendo salmoura saturada com H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub> mantiveram a sua função dentro da matriz de cimento cumprindo o seu papel de reforço estrutural. As fibras potencializaram as características mecânicas da pasta de cimento com a diminuição do seu comportamento frágil, proporcionou a manutenção estrutural da pasta após a sua ruptura e o aumento da sua capacidade de deformação tornando a matriz mais dúctil;
- A inclusão das fibras de PVA possibilitou o aumento da resistência média das condições não confinada e confinada quando comparado aos casos das pastas sem reforço;

- As pastas de cimento com a inclusão das fibras expostas ao ambiente com salmoura saturada com gás  $H_2S$  foram as que apresentaram menor módulo de elasticidade após o período de exposição nas condições não confinada e confinada comparado às pastas sem inclusão de fibras;
- O ambiente contendo salmoura mais o gás  $H_2S$  se apresentou mais nocivo às fibras durante três meses de exposição que o ambiente contendo salmoura e  $CO_2$ . Pois mecanicamente falando, a rigidez e deformabilidade das pastas foram significativamente reduzidas e aumentada, respectivamente tanto em condições não confinadas quanto confinadas. Evidenciando assim, que tanto fibra quanto a pasta de cimento foram mais impactadas por essa condição de exposição;
- A pressão de confinamento também influenciou a deformação axial e volumétrica de amostras expostas a salmoura mais o gás  $H_2S$  e salmoura mais o gás  $CO_2$  como foi reportado nas pastas sem inclusão de fibras de PVA. Para amostras expostas a pressões de confinamento superiores a 20 MPa, deformações plásticas são observadas mesmo antes da aplicação de tensão desviatória.

## **6 Influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas de pastas de cimento classe G para tamponamento de poços de petróleo abandonados**

Neste capítulo é apresentado um estudo sobre a influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas da pasta de cimento classe G para aplicação em atividades de abandono de poços de petróleo. Serão apresentados os resultados obtidos, tanto quantitativos quanto qualitativos, bem como, a discussão acerca dos resultados encontrados.

### **6.1 Introdução**

O poço de petróleo possui um ciclo de vida característico que vai desde a sua construção, até a sua desativação/abandono. O objetivo das operações de plugue e abandono (P&A) é restaurar a formação geológica por meio de uma barreira permanente apropriada no local da rocha removida, garantindo assim, a integridade do poço (Standard, 2004; Chukwuemeka et al., 2023). Geralmente, três tipos de status são considerados para P&A: a suspensão, o abandono temporário e o abandono permanente. As razões pelas quais se declaram a necessidade da operação de abandono do poço de petróleo podem ser: pela cessão de produção, pelo poço partilhado ou pelo abandono das perfurações piloto e poços exploratórios (Khalifeh & Saasen, 2020).

Dado que o cimento é um dos materiais de barreira para o processo de abandono de poços de petróleo, tentativas foram feitas para projetar cimentos mais resistentes que sejam capazes de suportar tensões no fundo do poço usando vários aditivos (Chukwuemeka et al., 2023). A substituição de fluidos de perfuração por cimento para estabelecer uma barreira e selar as pressões da formação hidráulica é a principal tarefa a ser alcançada durante a colocação do tampão, além das principais propriedades físicas do cimento curado (Vrålstad et al., 2019).

Os tampões de cimento devem ser estáveis para evitar que desçam através de fluidos de perfuração menos densos até que o cimento endureça. Baseado nisso,

Varges et al., (2018) realizaram uma análise experimental do escoamento de troca entre um material tixotrópico elastovisco-plástico acima de um óleo Newtoniano menos denso dentro de um tubo vertical. Essa troca entre os fluídos é comum ser encontrada nas operações de tamponamento com cimento na indústria de petróleo. Os experimentos realizados mostraram a existência de três regimes de escoamento distintos: instável, quase-estável e estável (sem escoamento). O trabalho investigou o início e os motivos do escoamento de troca impulsionado por flutuabilidade em um tubo vertical, incluindo os efeitos da tensão de escoamento. Além disso, a influência dos parâmetros governantes na estabilidade da interface, na velocidade terminal e na morfologia do escoamento. O resultado do estudo indicou que a estabilidade do fluxo de troca pode ser estimada através da análise dos parâmetros dimensionais governantes como: comprimento inicial da coluna do líquido, diâmetro da coluna, aceleração da gravidade e as propriedades do líquido ou quantidades relacionadas a eles (tensão inicial, viscosidade, viscosidade característica, densidade e diferença de densidade entre os fluídos envolvido).

Apesar dos avanços das práticas de campo, a instabilidade da interface inferior entre o cimento e o fluido, devido à flutuabilidade, continua a ser um desafio significativo. Vrålstad et al., (2019), revisou os desafios e tecnologias para P&A de poços offshore, com ênfase nas soluções econômicas quanto ao estabelecimento de barreiras de poços. Um dos desafios está relacionado a diferença de densidade entre a pasta de cimento e o fluido abaixo dele. Essa diferença pode levar à falha dos tampões de cimento, uma vez que o cimento mais denso tende a canalizar para baixo através do fluido menos denso. Para tanto, uma descrição sobre o cimento e outros materiais de tamponamento foi discutida, bem como os diferentes tipos de caminhos potenciais de vazamento e mecanismos de falha em poços permanentemente tamponados e abandonados. O resultado da pesquisa foi a constatação da necessidade por maiores avanços tecnológicos e melhorias nas operações de plugue e abandono de poços. Enquanto são realizados avanços nos sistemas de cimento, complementarmente novos materiais de plugue e abandono e aproximações como ligas de bismuto podem mudar a indústria de P&A. Crawshaw & Frigaard (1999) abordaram sobre a instabilidade da interface inferior entre o cimento e o fluido abaixo, impulsionada pela maior densidade das pastas de cimento. O trabalho discutiu sobre as propriedades do cimento que garantem a sua estabilidade quando injetado no poço, de modo que a pasta de cimento resista à

tendência de afundar através do fluido de perfuração menos denso abaixo até que ela tenha endurecido. Consequentemente, o trabalho de modelagem numérica e os ensaios experimentais estabeleceram a reologia necessária dos dois fluidos para que permanecessem estacionados uma vez que a fase de bombeamento da operação de cimentação do tampão estivesse completa. Os resultados da pesquisa indicaram que aplicar o modelo e os resultados de laboratório a uma situação de campo petrolífero, encontrou-se uma série de complexidades adicionais. Primeiro, embora o modelo de caracterização reológica de Bingham seja uma caracterização extremamente comum da indústria, as reologias de pastas de cimento, lamas de perfuração e outros fluidos de poço nem sempre são descritos com precisão pelo modelo. Segundo a restrição na aplicação desses resultados vem dos vários fenômenos de mistura que são possíveis e que são mal compreendidos no momento. Ao final, há uma gama de fenômenos complexos que ainda precisam ser estudados. Talvez a maneira mais simples e segura de aplicar os resultados fosse projetar um fluido que desenvolva uma tensão de escoamento muito grande (ou resistência do gel), logo após a colocação. Essa mesma instabilidade na interface entre a pasta de cimento e o fluido abaixo dele foi discutido por (Harestad et al., 2023). Segundo os autores, quanto maior a interface, mais instável é o caso. Assim, é difícil, ou às vezes impossível, criar uma situação estável em uma seção de poço com desvio, especialmente se o diâmetro da seção do poço for grande. O estudo observou a possibilidade de modificação da densidade, do tempo de espessamento e da viscosidade de forma que a taxa de sucesso estivesse dentro da faixa de 40% e 60%. A pesquisa usou uma ferramenta denominada de fundação de cimento flutuante. Essa ferramenta consiste em dois diafragmas mantidos por uma série de nervuras. Na parte inferior da ferramenta, há alguns plugues limpadores para garantir o movimento adequado durante o bombeamento. Essa ferramenta elevou para 95% a taxa de sucesso da operação, também tendo seu uso justificado por uma análise numérica do escoamento do cimento.

A identificação de materiais alternativos que sejam adicionados ao cimento e que possam modificar as propriedades mecânicas, físicas e químicas de tampões de cimento sob condições específicas de poço podem, eventualmente, ajudar na eficiência e durabilidade das pastas de cimento como reportado por (Aslani et al., 2022). Os autores fizeram uma revisão de pesquisas anteriores, regulamentações, métodos de detecção e materiais alternativos para tamponamento, buscando

soluções mais eficazes. Dentre essas soluções, os autores indicaram que aditivos como pozolanas, fibras, agentes auto cicatrizantes e nanopartículas podem melhorar as propriedades da pasta de cimento. Sun et al., (2024) estudaram as propriedades reológicas e a trabalhabilidade dos materiais à base de cimento modificadas com as fibras de PVA e nano-SiO<sub>2</sub>. Os resultados indicaram que as fibras de PVA tiveram influência negativa nas propriedades reológicas e na trabalhabilidade dos materiais à base de cimento. Enquanto isso, a nano-SiO<sub>2</sub> exibiu apenas um aumento nas propriedades reológicas dos materiais à base de cimento com teor de 0,5% e uma ligeira melhora na trabalhabilidade com teor de 1,0%. A adição de nano-SiO<sub>2</sub> e fibras de PVA pode causar aumento da densidade de compactação, diminuição da espessura do filme de água exsudada e geração de muita estrutura de floculação no sistema cimentício dos materiais à base de cimento, que se manifesta macroscopicamente como redução nas propriedades reológicas e trabalhabilidade. O melhor desempenho do material à base de cimento foi com o teor de 0,6% de fibras de PVA e 0,5% de nano-SiO<sub>2</sub>. Sultangaliyeva et al., (2020) investigaram a influência de fibras flexíveis na tensão de escoamento da pasta de cimento fresca e argamassas. O estudo concluiu que as fibras de polipropileno se deformam fortemente em materiais à base de cimento. Além disso, a tensão de escoamento em suspensões fibrosas é um fenômeno complexo que surge da interação entre o fluido de suspensão quanto das próprias fibras. Liu et al., (2023) pesquisaram sobre a preparação de nanofibrilas de celulose e seus efeitos nas propriedades reológicas e resistência à compressão de pasta de cimento de poços de petróleo. A pesquisa concluiu que o aumento do conteúdo de nanofibrilas de celulose que a viscosidade e o índice de espalhamento da pasta de cimento de poço de petróleo diminuíram. Quando a concentração de nanofibrilas de celulose aumentou para 0,3%, o limite de escoamento da pasta aumentou de 2,31 Pa para um valor dentro da faixa de 9,84 a 18,40 Pa. Além disso, as nanofibrilas aumentaram significativamente a resistência à compressão inicial da pasta de cimento. Comparando os resultados com a pasta de cimento sem a inclusão das nanofibrilas, o conteúdo de 0,2% de nanofibrilas em duas horas aumentou 52,99% a resistência à compressão, passando de 26,8 MPa para 41,0 MPa.

Kamali et al., (2021) propôs o estudo de materiais de barreira alternativos para cimentação primária e isolamento zonal por meio da avaliação laboratorial das propriedades reológicas e mecânicas. Os autores realizaram um estudo

experimental com quatro materiais de barreira alternativos: uma classe industrial de cimento expansivo, uma pasta pozolânica sem cimento, um geopolímero à base de rocha e uma resina termofixa orgânica. O estudo incluiu o comportamento reológico dos materiais propostos, a perda de fluido estática e a bombeabilidade em pressões atmosférica e elevadas. Todos os materiais na fase líquida apresentaram um perfil de viscosidade aceitável das taxas de cisalhamento operacionais. A curva de consistência mostrou que os materiais de barreira são bombeáveis durante o período desejado com o tempo de pega em ângulo reto, exceto a pasta pozolânica, que não foi capaz de formar gel até 24 horas em condições dinâmicas. Segundo Choolaei et al., (2012) o desempenho da nanosílica adicionada à pasta de cimento foi altamente benéfica na melhoria das propriedades reológicas da pasta de cimento de perfuração. A adição das nanopartículas diminuiu a quantidade de água necessária para realizar a mistura. Além disso, com base nos resultados dos ensaios de resistência à compressão, a nanosílica se comportou não só como um material de preenchimento para melhorar a microestrutura do cimento da pasta de cimento, bem como promoveu a reação pozolânica. Por outro lado, as mudanças na viscosidade plástica foram menos intensas.

Contudo, a reologia de pastas de cimento é um campo complexo, e a literatura frequentemente apresenta informações vagas e conflitantes sobre os procedimentos de mistura. Han & Ferron (2015) avaliaram a influência dos processos de mistura segundo as normas ASTM C305, ASTM C305\_2m, ASTM C1708 e ASTM C1708\_2m nas propriedades reológicas e na microestrutura da pasta de cimento no estado fresco. O trabalho identificou que o método seguindo a norma ASTM C1738 proporcionou o aumento das propriedades reológicas em relação a norma ASTM C305 principalmente após a incorporação de um superplastificante. Não somente as propriedades reológicas foram afetadas, mas também, diferenças na cinética de hidratação e na microestrutura do estado fresco foram observadas. As misturas preparadas com o método segundo a ASTM C1738 exibiram características microestruturais mais floculadas e cinética de hidratação acelerada do que as misturas preparadas conforme a ASTM C305. Rodrigues et al., (2017) investigaram o desempenho de protocolos de caracterização reológica de pastas de cimento para poços de petróleo. A pesquisa abordou a utilização de duas pastas no estudo para comparar o procedimento recomendado pela API (2013a) descrito pelo termo *ramp up/down method*, uma alteração proposta no

procedimento (API, 2013a) nomeado como *ramp-down method* e o método de viscosidade mínima (*minimum-viscosity method*). A reologia pelo método da API consiste em realizar uma sequência de medições crescentes e decrescentes de diferentes taxas de cisalhamento na pasta de cimento em intervalos de dez segundos para cada taxa, enquanto a modificação proposta do método API consistiu em realizar somente medições decrescentes com o aumento da duração dos intervalos entre as taxas de cisalhamento. Por fim, o método de viscosidade mínima consiste na construção dos pontos da curva de escoamento da pasta de cimento a partir de cada ponto da faixa quando o estado estacionário para medição daquele ponto é atingido (intervalo de tempo no qual a viscosidade permanece quase constante). O estudo concluiu que as curvas geradas seguindo o procedimento da API superestimou uma das pastas em questão e subestimou a viscosidade em toda faixa de taxa de cisalhamento da outra pasta do estudo. No entanto, a modificação do procedimento API permitiu que as curvas de escoamento geradas fossem semelhantes às baseadas no método de viscosidade mínima.

Ao investigar sistematicamente as propriedades reológicas da pasta de cimento, esta pesquisa busca fornecer previsões quantitativas e qualitativas para prevenir o movimento do fluido após a colocação. Através deste estudo, a pretensão é aumentar a confiabilidade da colocação de tampões de cimento e a taxa de sucesso em poços de petróleo, fornecendo informações valiosas para aplicações de campo e melhorando a integridade geral do poço. O objetivo é estabelecer as condições sob as quais os plugues podem permanecer estacionários após a colocação, incluindo fibras discretas de PVA na pasta de cimento.

## **6.2 Programa experimental**

### **6.2.1 Materiais e mistura**

Nesta pesquisa, foi formulada uma concentração específica de um polímero acrílico solúvel em água, o Carbopol 980 (Figura 6.1), um pó fino branco, que atua como espessante, estabilizador, emulsificante e agente suspensor. O Carbopol é a denominação comercial de um tipo de carbômero, um polímero derivado do ácido acrílico amplamente utilizado em produtos farmacêuticos e cosméticos. Sua preparação teve como objetivo simular o comportamento da pasta de cimento,

especialmente em situações em que seu processo de hidratação leva ao endurecimento.

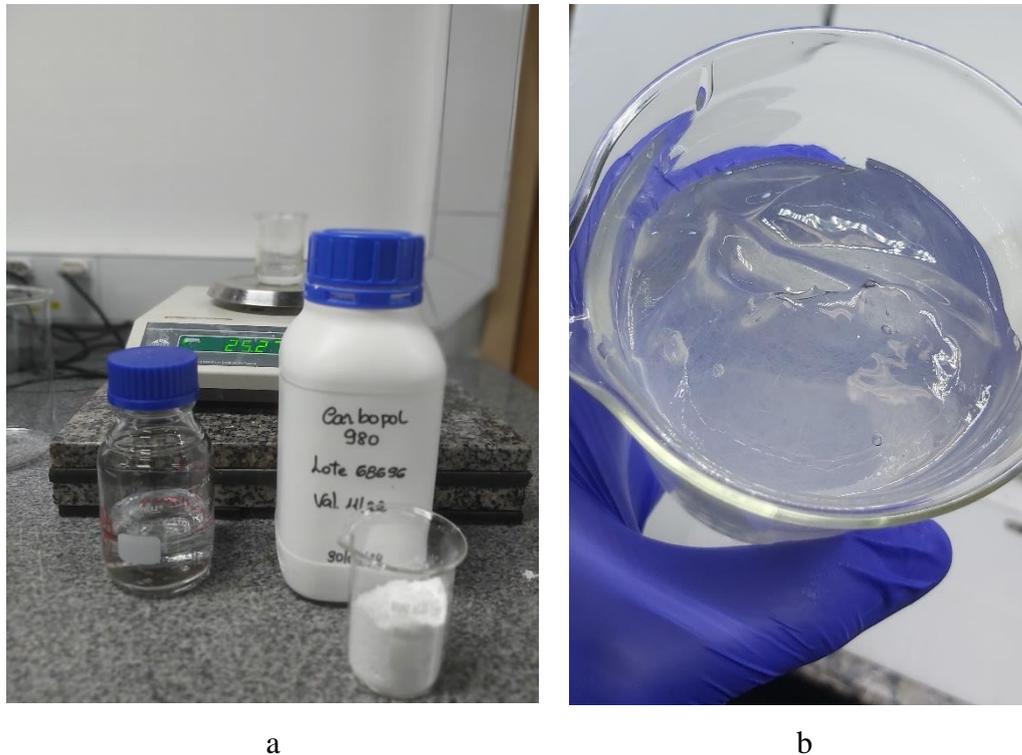


Figura 6.1 Preparação do Carbopol 980. (a) Materiais para preparação do carbopol; (b) Carbopol após processo de preparação para simular a pasta de cimento.

O endurecimento do cimento poderia comprometer o funcionamento de equipamentos e acessórios utilizados nos experimentos, como reômetros e o duto vertical. Para evitar esse problema, esta pesquisa desenvolveu e testou diferentes concentrações de Carbopol para identificar a que melhor reproduz as características reológicas da pasta de cimento. Foram preparadas misturas com concentrações de 0,20, 0,22, 0,24, 0,35, 0,38 e 0,4, correspondentes a diferentes porcentagens de Carbopol 980 na composição, permitindo a variação das propriedades reológicas do fluido. Para garantir a estabilidade da mistura, foram incorporados aditivos conforme detalhados na Tabela 6.1. Os detalhes sobre os tipos de aditivos empregados e a proporção da mistura foram previamente discutidos por (Vargas et al., 2019).

Tabela 6.1 Composição da Mistura do carbopol 980.

Materiais	Proporção (%)	Massa (g)
Carbopol 980	0,35	17,50
Água	98,84	4942,25
NaOH <sup>a</sup>	0,81	40,25

<sup>a</sup> solução aquosa de 18% (w/w).

O carbopol foi preparado em conformidade com as orientações (Varges et al. 2019), considerando meticulosamente a sequência das etapas de mistura. O carbopol foi peneirado na quantidade suficiente para um volume de cinco litros. Como é um sólido muito fino, foi seguida a recomendação do uso de máscara para proteção. Em seguida, ele foi pesado em uma balança analítica e cuidadosamente foi adicionado em um balde de plástico com água deionizada. Por meio de um misturador de velocidade constante, com uma pá metálica helicoidal numa rotação de 1100 a 1200 rpm ele foi misturado. O carbopol foi agitado inicialmente nessa rotação por quinze minutos, em seguida, o misturador foi desligado durante trinta minutos e a pá helicoidal foi substituída por uma pá em formato âncora. Enquanto isso, a quantidade de NaOH (hidróxido de sódio) necessária foi pesada em balança analítica num becker de plástico. O misturador foi novamente ligado numa rotação de 300 (trezentos) rpm e, cuidadosamente, o hidróxido de sódio foi acrescentado no balde. Após acrescentar o hidróxido de sódio à mistura, ela ficou sendo agitada pelo período de cinco dias, quando por fim, o carbopol ficou pronto para uso, conforme Figura 6.2.

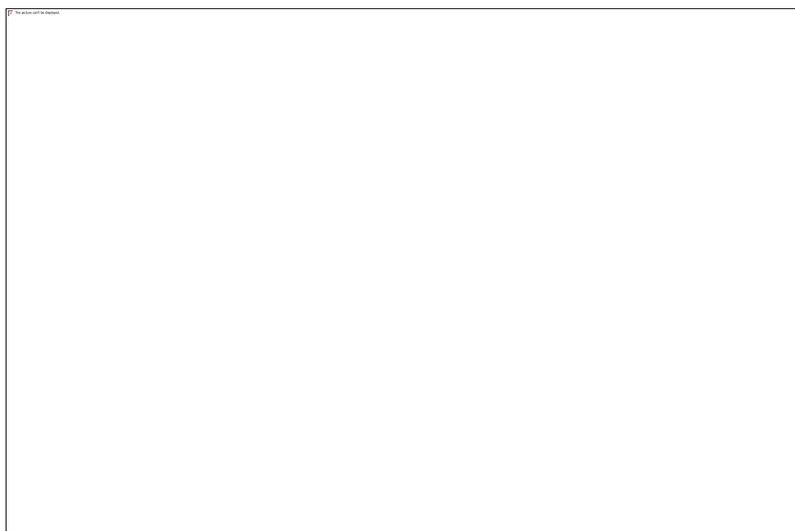


Figura 6.2 Preparação do Carbopol 980.

A caracterização experimental das pastas de cimento e do carbopol englobaram: ensaios em diferentes reômetros e num duto vertical. Uma visão geral do programa de experimental é apresentada na Figura 6.3 abaixo.

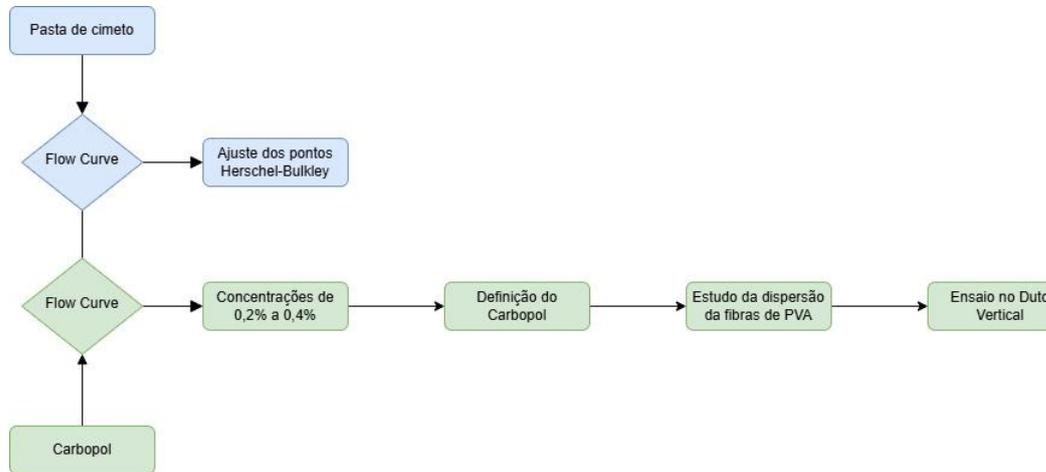


Figura 6.3 Resumo do programa experimental

### 6.3 Caracterização da pasta de cimento

O cimento hidratado apresenta uma dependência da variável tempo significativa em suas propriedades reológicas. Isto porque com o passar do tempo a pasta de cimento tende a endurecer. A pasta de cimento é caracterizada por uma variação gradual da viscosidade até alcançar um regime permanente sob uma tensão ou taxa de deformação específica. No entanto, o tempo necessário para atingir esse estado pode ser prolongado, especialmente em condições de baixas tensões impostas. Assim, períodos da ordem de segundos geralmente não são suficientes para que o regime permanente seja alcançado, evidenciando a complexidade temporal desse material. Por definição, os dados utilizados para construir uma curva de escoamento devem refletir condições de regime permanente (Coussot, 2007; Rodrigues et al., 2017b).

No caso das pastas de cimento, alcançar o regime permanente pode ser uma tarefa difícil ou até inviável, devido às reações químicas que ocorrem, como o processo de hidratação. Esse processo faz com que a pasta de cimento seja considerada um material com características ativas. Durante esse processo, formam-se compostos como etringita, hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que modificam progressivamente a estrutura da pasta com o

passar do tempo (Guillot, 1990). Por isso, é essencial que os dados reológicos sejam obtidos antes que o processo de cura comece a influenciar significativamente o sistema. O início dessa transformação pode variar conforme a composição da pasta, podendo ocorrer em poucos segundos, minutos ou até horas. Desse modo, é fundamental que as medições sejam realizadas dentro de um intervalo de tempo consistente.

O método utilizado para caracterização das pastas de cimento foi a realização de ensaios utilizando como equipamento o reômetro rotacional e impondo uma taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) constante - (Peak Hold), conforme Figura 6.4a. Esse método consistiu em medir a reologia da pasta de cimento com taxas de cisalhamento constante dentro da faixa de medição estabelecida de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup>. Com base na medição dos pontos definidos dentro dessa faixa, uma curva de escoamento da pasta de cimento será construída, curva essa que representa um dos dados reológicos fundamentais obtidos por meio de testes reológicos. O conceito de curva de escoamento pressupõe que as medições sejam realizadas em regime permanente. Isso significa que cada ponto que compõe a curva de escoamento deve ser obtido a partir da imposição de uma taxa de deformação (ou tensão), sendo registrado apenas quando essa taxa atinge um valor constante ao longo do tempo. Esse valor constante, por sua vez, corresponde a um dos pontos que compõem a curva de escoamento. Para mais informações sobre os métodos utilizados para caracterização da pasta de cimento, é possível consultar a pesquisa desenvolvida sobre a avaliação de procedimentos para determinar a curva de fluxo de pastas de cimento de (Rodrigues et al., 2017b).

Para validação da eficácia do método proposto, um dos aditivos utilizados na pasta de cimento, o PVOH, teve a sua concentração modificada em diferentes curvas de escoamento na pasta de cimento. O PVOH trata-se de um aditivo para controle de perda de filtrado (*fluid loss*) a base de álcool polivinílico. Ele foi utilizado em diferentes concentrações em relação ao peso da pasta de cimento preparada (bwoc).

## 6.4 Simulação da pasta de cimento

A tensão de cisalhamento e a viscosidade correspondentes foram calculadas a partir de parâmetros medidos por um reômetro rotacional com geometria de cilindro concêntrico rebaixado (Couette), da fabricante TA Instruments Ltd., modelo ARG2 com rolamento magnético, ver Figura 6.4. Para obter um melhor desempenho durante o cisalhamento da pasta de cimento no reômetro, foi impressa uma geometria ranhurada de acrílico conforme observado na Figura 6.4b.

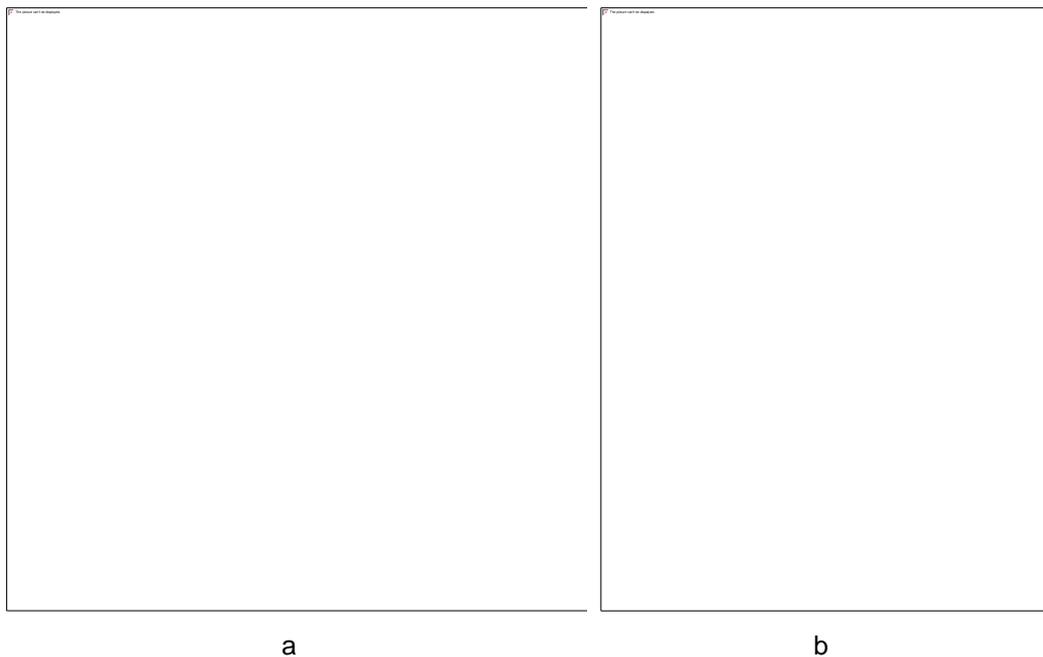


Figura 6.4 Reômetro rotacional Couette. (a) Visualização do reômetro Couette AR-G2 com rolamento magnético; (b) Geometria ranhurada impressa em acrílico.

Para a medição da reologia da pasta de cimento, foi adotado a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) constante. Ou seja, foi mantida uma taxa de cisalhamento constante para diferentes pontos de medição que varreram a faixa de 0,001 a 100 s<sup>-1</sup>. Por questões de exatidão do equipamento para medição de pontos abaixo de 0,01, a curva foi ajustada para a faixa de 0,1 a 100 s<sup>-1</sup>. A partir dos pontos medidos, foi traçada uma curva de ajuste usando o critério de Herschel-Bulkley, no qual determinou a tensão limite de escoamento inferior da pasta fresca. A partir do ajuste e determinados os limites de escoamento da pasta de cimento, foi realizada a determinação da melhor concentração de carbopol que seria compatível com a pasta de cimento. Desse modo, permitiria assim realizar testes de longa duração que

seriam inviáveis com a pasta de cimento que devido ao processo de hidratação tende a endurecer com o tempo. Os testes com carbopol no reômetro rotacional com geometria de placas paralelas ranhuradas, fabricante Anton Paar, modelo Physica MCR 501, vide Figura 6.5, foram testes preliminares realizados para as diferentes concentrações de carbopol selecionadas, dentro da faixa de 0,2 a 0,4, para identificar qual o que melhor simularia as características da pasta de cimento.

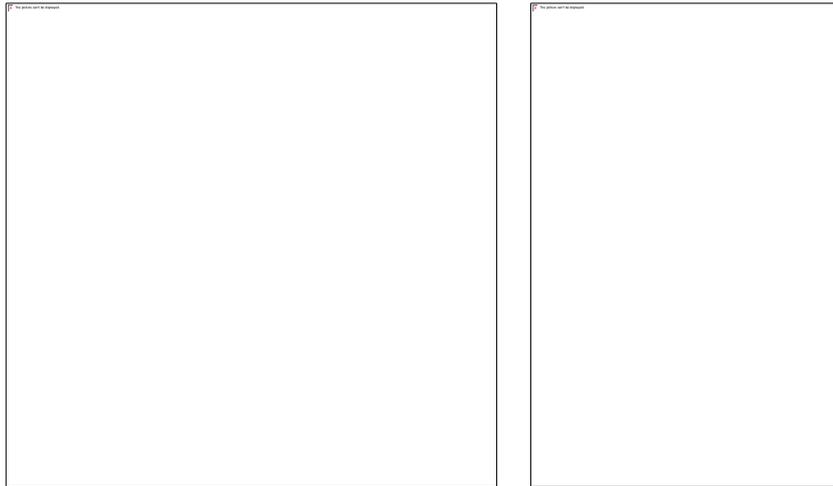


Figura 6.5 Geometria de placas paralelas ranhuradas para caracterização do carbopol.

Ao final da caracterização com o reômetro rotacional de placas paralelas e, tendo definido o carbopol que simulará a pasta de cimento, foram conduzidos uma nova campanha de testes com o reômetro rotacional com geometria de cilindro concêntrico (Couette). Este reômetro tem uma característica particular, ele possui uma célula de medição Couette com *gap* maior que os modelos comerciais, vide Figura 6.6, pois o objetivo além de caracterizar o carbopol que simularia a pasta de cimento era fazer a dispersão das fibras discretas de PVA em uma etapa subsequente. Na geometria Couette tradicional que vem com o próprio reômetro, seria inviável fazer as medições das fibras com 6 mm de comprimento. Para tanto, essa geometria foi fabricada no próprio laboratório do Grupo de Reologia da PUC-Rio, ver Figura 6.6. O copo (recipiente para conter o fluido) possui 195 mm de diâmetro interno e altura de 80 mm. Adicionalmente, a geometria ranhurada utilizada para cisalhar o carbopol tinha 27,8 mm de diâmetro, 42,05 mm de comprimento total, que ficou imersa a uma profundidade de 42,2 mm na amostra e a uma distância de 4 mm afastada do fundo do copo. Com essas dimensões seria capaz de incluir as fibras de PVA e possibilitar a avaliação do potencial das fibras

em retardar o tempo de miscibilidade entre fluidos. Atrasar esse tempo permitiria que a pasta de cimento endurecesse e cumprisse a sua função de vedação.

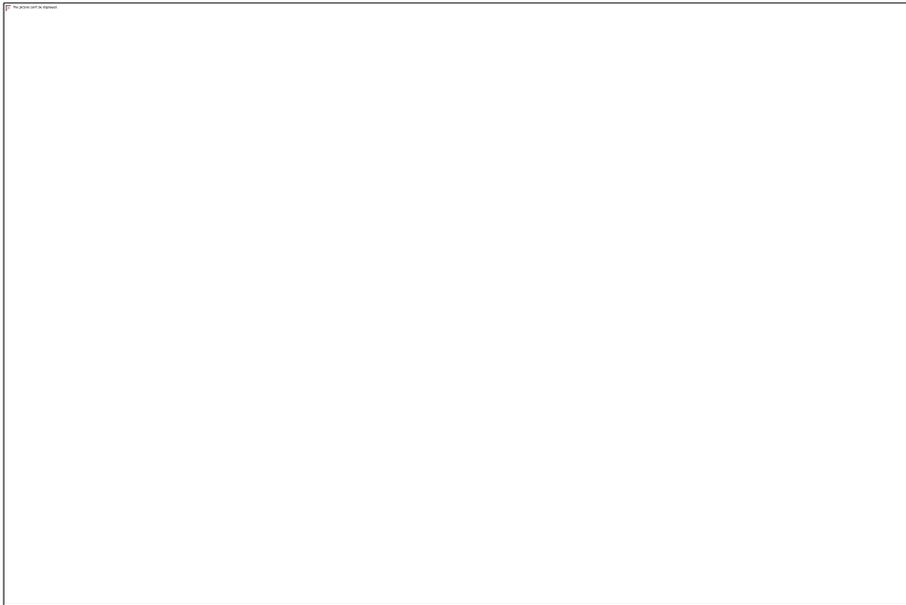


Figura 6.6 Reômetro com célula de medição Couette com *gap* maior.

#### 6.4.1 Inclusão de fibras de PVA

Como evidenciado nos capítulos três e quatro, a utilização das fibras de PVA foram benéficas para o compósito cimentício em estado endurecido. Contudo, se faz necessário entender como as fibras agem no estado fresco da pasta de cimento e o quanto de fato ela pode ser eficaz na estabilização da pasta de cimento durante o processo de abandono do poço. A dispersão das fibras no carbopol passou por um desafio inicial que foi estudar a melhor forma de dispersá-las de modo que não houvesse concentração local das mesmas e que elas fossem distribuídas de forma homogênea. As fibras foram pesadas e separadas manualmente com o auxílio de pinças dentro de um becker, conforme Figura 6.7a, pois elas veem juntas em pequenos “aglomerados de fibras justapostos”, ver Figura 6.7b, para posteriormente serem lançadas dentro do carbopol.

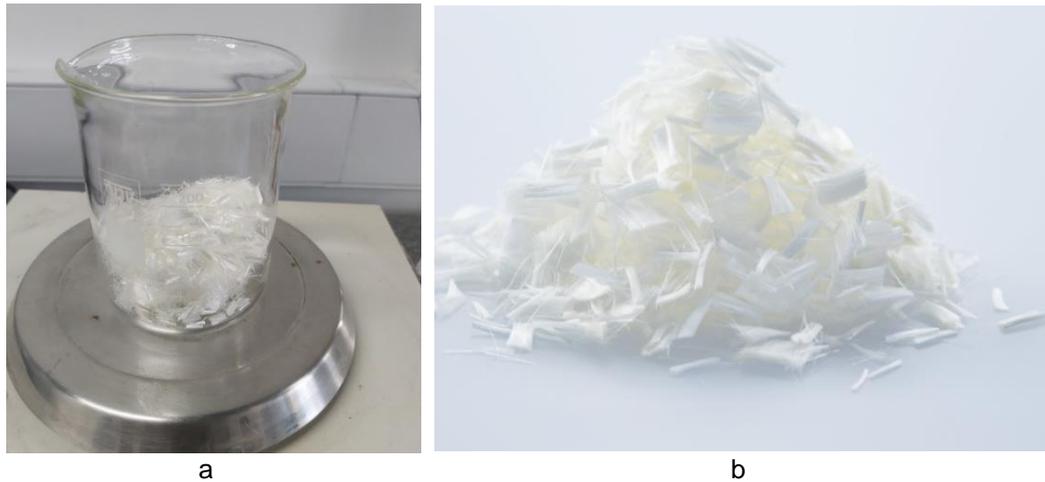


Figura 6.7 Fibras de PVA. (a) Fibras separadas e pesadas na balança digital; (b) Fibras justapostas antes da separação.

#### 6.4.2 Protocolo de mistura das fibras de PVA no carbopol

Foram estabelecidos dois tipos de protocolo de dispersão das fibras no carbopol. O carbopol 980 previamente preparado com os aditivos ilustrados na Figura 6.8 foi reservado em um recipiente para realizar a mistura.

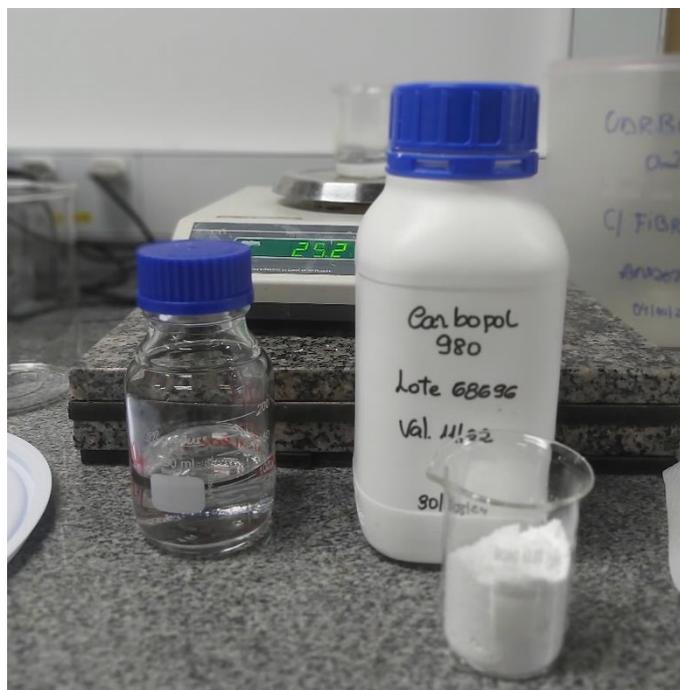


Figura 6.8 (a) Aditivos para preparação do carbopol 980.

A Figura 6.9 ilustra os materiais utilizados para separar as frações volumétricas de fibras na preparação do carbopol. A Figura 6.10 ilustra o reômetro

utilizado para os ensaios reológicos e o recipiente para conter as fibras misturadas no carbopol.



Figura 6.9 Materiais utilizados no processo de separação das frações volumétricas das fibras de PVA.



Figura 6.10 (a) Reômetro com a célula de medição Couette; (b) Célula de medição Couette para conter o carbopol com as fibras de PVA.

O protocolo 1 (um) consistiu no lançamento das fibras dentro de um balde contendo o carbopol, já preparado previamente, e seguiu as seguintes etapas de mistura: foi utilizada uma pá acoplada ao misturador ajustado para rotação de 300 rpm para homogeneização do carbopol com as fibras, conforme Figura 6.11; o processo de homogeneização durou trinta minutos, tempo avaliado como suficiente para garantir uma boa dispersão das fibras dentro do carbopol. O total de 0,5% de

fração volumétrica de fibras de PVA foi utilizado para o volume de aproximadamente 5 litros de carbopol.

A dispersão da concentração de 0,5% de fibras de PVA no volume de cinco litros de carbopol, mesmo com a baixa rotação, ao final do tempo de mistura gerou alguns pequenos pontos de aglomeração de fibras, conforme é ilustrado na Figura 6.11b.

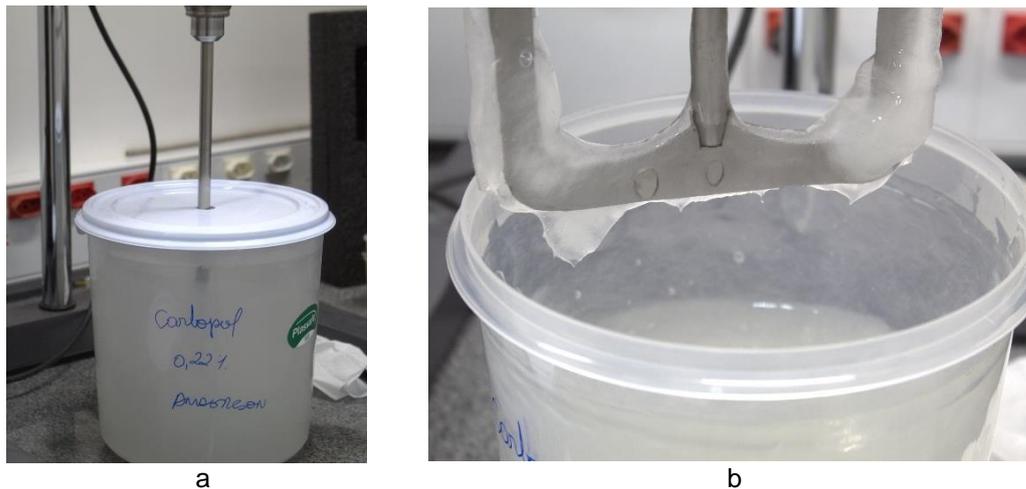


Figura 6.11 Homogeneização do carbopol com as fibras de PVA. (a) Mistura das fibras com o carbopol previamente preparado; (b) Detalhe do carbopol misturado com as fibras de PVA.

Após o período de mistura, foi pesada a quantidade de aproximadamente 2,5 quilogramas de carbopol com as fibras de PVA numa balança digital, ver Figura 6.12a, para essa quantidade ser lançada dentro da célula de medição Couette (copo) do reômetro cilíndrico concêntrico, Figura 6.12b.



Figura 6.12 Preparação da quantidade de mistura para o ensaio no reômetro. (a) carbopol+fibras de PVA pesados numa balança; (b) Mistura colocada na célula de medição Couette do reômetro para caracterização do fluido.

Para os testes conduzidos no reômetro foram dispersas 04 (quatro) concentrações diferentes de fibras de PVA no carbopol definido para os testes de: 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00%. A Figura 6.13a ilustra o aspecto do carbopol ao final do processo de dispersão de determinada concentração de fibras de PVA. Como as fibras são individualmente transparentes e o carbopol também, fica quase imperceptível a visualização das fibras imersas no carbopol a olho nu. A Figura 6.13b ilustra o agitador mecânico da fabricante IKA, modelo Eurostar 20 High Speed Control com display TFT gráfico removível utilizado para o processo de dispersão das fibras.

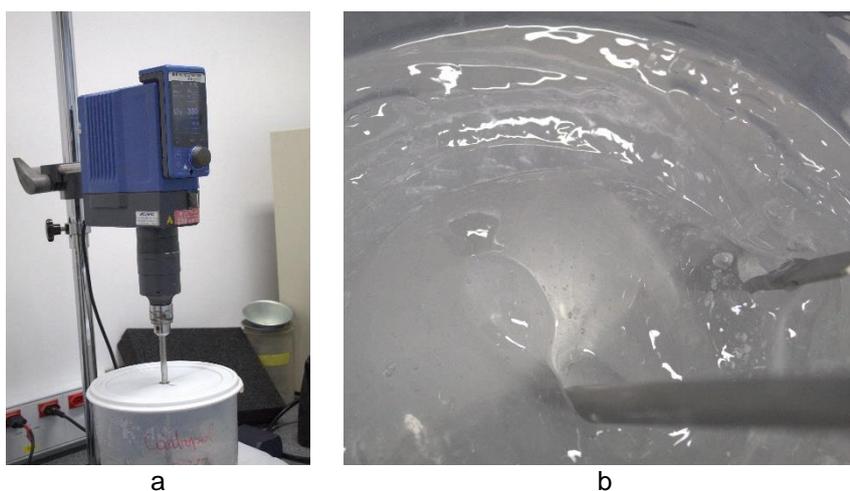


Figura 6.13 Homogeneização do carbopol 980 com as fibras de PVA. (a) Mistura das fibras com o carbopol previamente preparado; (b) Detalhe da homogeneização das fibras no carbopol com o agitador mecânico IKA.

Outro aspecto interessante durante o processo de homogeneização do carbopol com as fibras de PVA é o surgimento de algumas bolhas. Essas bolhas são removidas antes do início das medições no reômetro para que elas não impactem nos resultados das medições conforme pode ser observado na Figura 6.14a. A Figura 6.14b é uma visão geral do ensaio montado para a caracterização do carbopol no reômetro Reômetro Discovery Hybrid – DHR da TA Instruments.

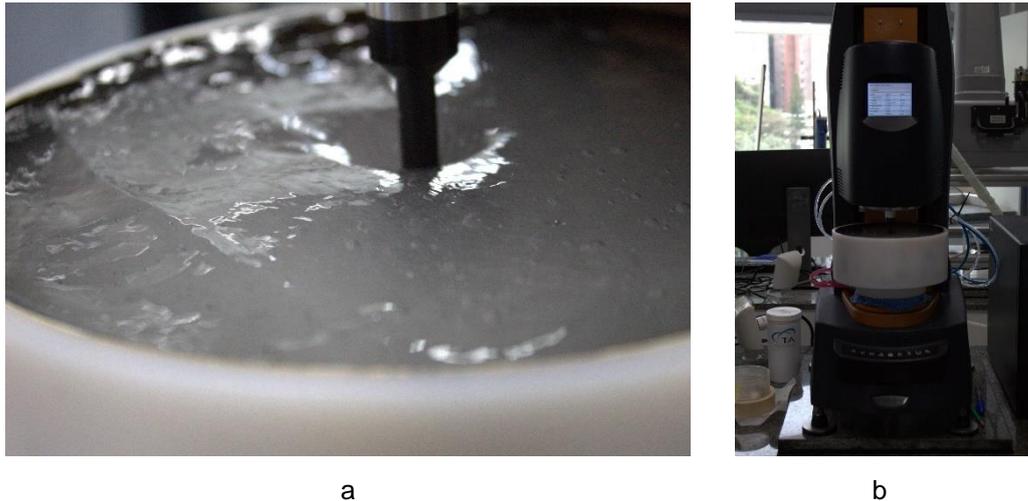


Figura 6.14 Medição do carbopol com as fibras de PVA. (a) Formação de bolhas após o processo de homogeneização das fibras no carbopol; (b) Detalhe do aparato de medição no reômetro.

O Protocolo 2 consistiu na incorporação de fibras de PVA durante a fase líquida da preparação do carbopol, seguindo as etapas descritas a seguir: inicialmente, o carbopol foi peneirado, pesado e adicionado a um recipiente plástico contendo água deionizada. Em seguida, utilizando-se um misturador de velocidade constante equipado com uma pá metálica helicoidal operando a uma rotação de 1100–1200 rpm, a mistura foi realizada até a completa homogeneização do carbopol. Após essa etapa, as fibras de PVA foram incorporadas à solução aquosa de carbopol já misturado, sendo então agitada por 15 minutos. Finalizada essa etapa de agitação, o misturador foi desligado por 30 minutos para repouso da mistura. Posteriormente, a pá helicoidal foi substituída por uma pá do tipo âncora, e o misturador foi reiniciado a uma rotação reduzida de 300 rpm. Com a mistura em baixa rotação, o hidróxido de sódio foi adicionado cuidadosamente ao recipiente, promovendo a neutralização da solução. O sistema foi então mantido sob agitação contínua por um período de cinco dias, de modo a assegurar a completa preparação

e estabilização do carbopol, conforme o procedimento estabelecido. A Figura 6.15 apresenta a representação esquemática das etapas do protocolo.



Figura 6.15 Protocolo 2 de homogeneização do carbopol com as fibras de PVA. (a) Repouso das fibras dentro do balde durante o processo de mistura; (b) Detalhe da mistura e dispersão das fibras no carbopol.

### 6.4.3 Definição do protocolo de mistura das fibras de PVA

Para definição da forma mais apropriada para dispersar as fibras de PVA no carbopol definido para o estudo desta pesquisa, foi utilizada a técnica da criogenia associada à microscopia para avaliar como se dava a dispersão das fibras no carbopol de duas formas diferentes: após o carbopol ser preparado (protocolo 1) e durante a sua preparação ainda em fase líquida (protocolo 2). A microscopia eletrônica por varredura com o emprego da criogenia é uma técnica eficaz para estudar a microestrutura de hidrogéis (Singh & Dhiman, 2016).

Uma alíquota do carbopol, sem a inclusão de fibras, será congelada utilizando a técnica da criogenia para visualizar a sua estrutura. As imagens foram obtidas no Laboratório de Reologia da PUC-Rio (GReo) que dispõe de um MEVFEG, modelo Clara da empresa TESCAN, de ultra-alta resolução que pode operar tanto em baixo quanto em alto vácuo e possui uma fonte de emissão de campo (FEG – Field Emission Gun) do tipo schottky para a formação do feixe de elétrons de tamanho

muito reduzido propiciando uma resolução da ordem de nanômetros. Esse equipamento além dos detectores convencionais também tem acoplado um sistema criogênico que possibilita o congelamento de fluidos e material biológico conseguindo assim a análise desse tipo de materiais por microscopia eletrônica.

## 6.5 Duto Vertical

O duto vertical é um modelo em escala, montado em uma bancada experimental para estudar a imiscibilidade entre o fluido de tamponamento e o fluido de perfuração abaixo dele em um poço de petróleo. A aplicação pretendida com a pasta de cimento nesta pesquisa é a atividade de plugue e abandono de poço (P&A). O duto vertical medirá a capacidade que o carbopol, fluido de estudo caracterizado para simular a pasta de cimento desta pesquisa, possui em manter a estabilidade acima do fluido de perfuração, uma situação de instabilidade de densidades. Essa estabilização consiste em atingir um tempo ótimo, o suficiente para que a pasta de cimento alcance o seu endurecimento e cumpra a sua função dentro do poço: vedação do poço de petróleo.

Esse aparato experimental, conforme Figura 6.16, é um setup com um duto vertical com seção transversal circular e com controle de temperatura usando um circulador de banho resfriador para representar melhor as condições do poço.

Espera-se que as fibras de PVA promovam a estabilização do fluido na região superior do duto vertical, prolongando o tempo de permanência nessa posição. Esse atraso visa prevenir a ocorrência de mudanças de fase entre os fluidos dispostos na parte superior e inferior do duto. Dessa forma, o fluido posicionado na região superior teria o tempo necessário para completar o processo de endurecimento (pega), garantindo, assim, o selo efetivo do poço.

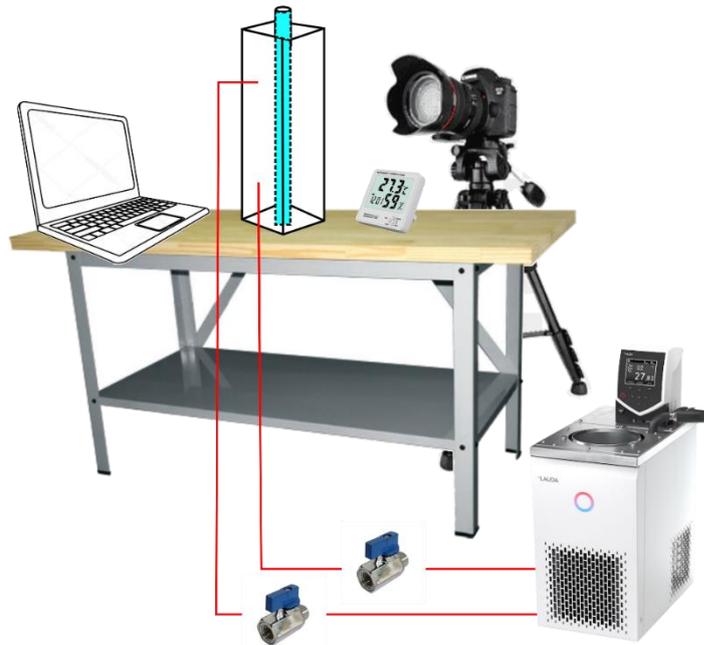


Figura 6.16 Setup de visualização da imisibilidade entre os fluidos de tamponamento e o fluido de perfuração.

A Figura 6.17 ilustra a bancada experimental com os demais equipamentos e materiais utilizados para realizar os testes. A bancada experimental é composta por um computador (notebook); uma câmera digital da fabricante Canon, modelo EOS T7+ Rebel DSLR; um banho térmico da fabricante SolidSteel, modelo SSDu-15L; um termo-higrômetro e; a geometria cilíndrica para montagem do aparato do duto vertical.



Figura 6.17 Bancada experimental.

## 6.6 Resultados e discussões

### 6.6.1 Caracterização da pasta de cimento

A Figura 6.18 ilustra a curva com os pontos medidos ao longo da faixa de medição mencionada. O critério de ajuste para modelar os pontos medidos, neste caso, foi o modelo reológico de Herschel-Bulkley, cujo modelo matemático descreve o comportamento dos fluídos não newtonianos. A partir dos dados registrados foi evidenciado que a pasta de cimento utilizada nesta pesquisa possui tensão limite de escoamento inicial de 32,01 Pa e final de 95,14 Pa.

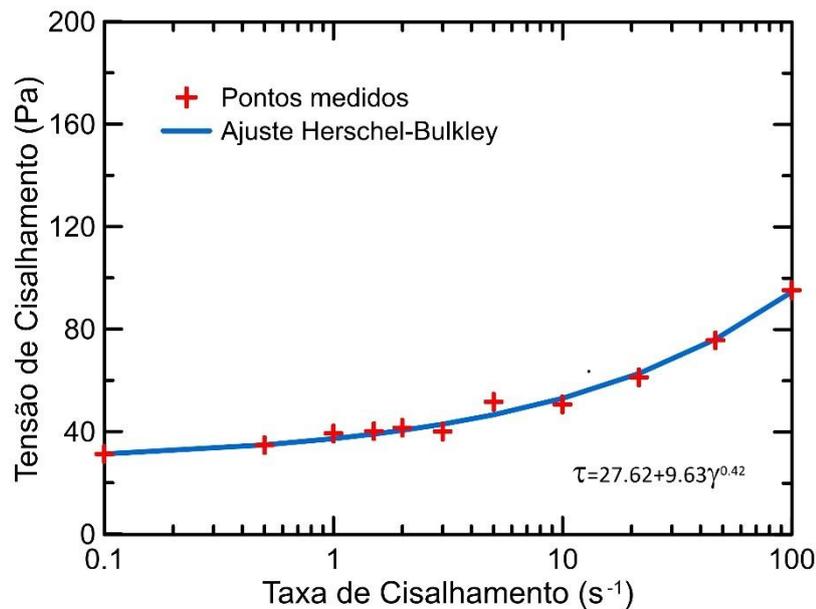


Figura 6.18 Ajuste dos pontos medidos da taxa de cisalhamento constante pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Antes de prosseguir com a simulação da pasta de cimento decidiu-se por entender se o PVOH influencia e de que forma ele influencia no comportamento reológico da pasta de cimento. O PVOH é um aditivo para controle de perda de filtrado (*fluid loss*) a base álcool polivinílico. Ele foi utilizado em três concentrações diferentes: 0, 0,4 e 0,8% em relação ao peso da pasta de cimento preparada (bwoc). As curvas de escoamento geradas demonstraram que a concentração inferior (0%) e superior (0,8%) do PVOH resultaram em pequenos desvios, não tão significativos, em relação à curva de ajuste do modelo reológico apresentado na Figura 6.18. Por outro lado, a concentração intermediária de 0,4% mostrou-se mais adequada, apresentando a melhor compatibilidade com os resultados em relação da curva reológica ajustada da pasta de cimento. Adicionalmente, o estudo constatou que a maior concentração utilizada de PVOH conferiu uma menor viscosidade da pasta de cimento em relação as concentrações de 0,0% e 0,4%. Logo, o estudo mostrou uma tendência de a viscosidade da pasta de cimento diminuir ao passo que a concentração de PVOH aumenta. Sendo assim, o restante da pesquisa focou em utilizar o caso com 0,4% de PVOH por já ter sido a proporção adotada nos capítulos anteriores.

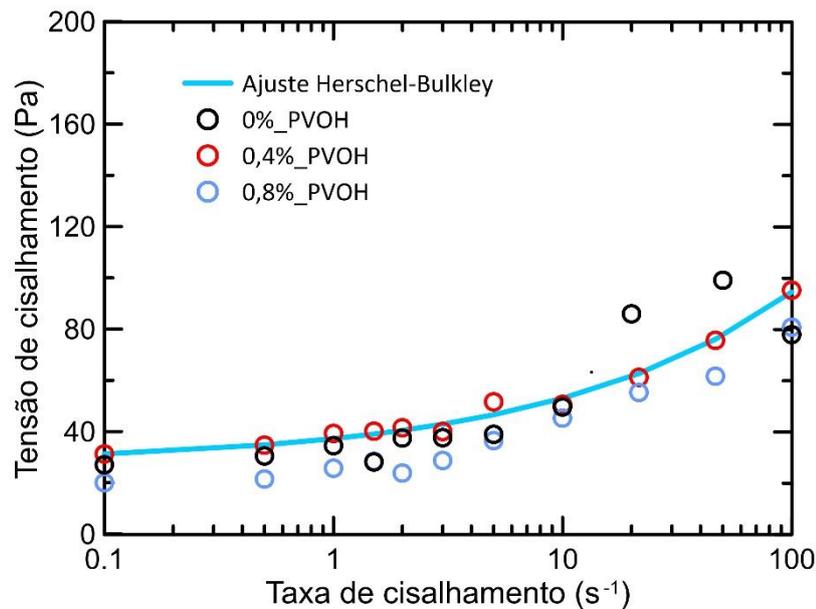


Figura 6.19 Curva de ajuste do modelo reológico da pasta de cimento com a variação da concentração do PVOH que controla a perda de filtrado.

Os resultados da variação na concentração de PVOH, apresentados na Figura 6.19, demonstram uma correlação direta com os achados reportados por Rodrigues et al., (2017a). Nesse estudo, os autores investigaram o uso do método de caracterização de pasta de cimento, conforme estabelecido pela norma API, avaliando os valores superestimados de viscosidade obtidos, particularmente em condições de baixa taxa de cisalhamento. Essas superestimações ocorrem porque os dados são coletados antes que o estado estacionário do cimento seja alcançado. Como solução, os autores propuseram uma modificação no procedimento da norma API, consistindo no aumento do tempo de duração das etapas associadas às diferentes taxas de cisalhamento. Essa abordagem visou prolongar o período de aplicação de cada taxa de cisalhamento, permitindo que os valores de viscosidade refletissem de forma mais precisa o estado estacionário do fluido. Os gráficos apresentados na pesquisa que ilustram os resultados obtidos após a aplicação do método modificado são apresentados conforme adaptação da Figura 6.20. Os resultados evidenciaram que a curva de fluxo resultante do método de ramp-down (método API modificado) utilizando um maior tempo de estabilização entre os pontos de medição desvia significativamente menos da curva de escoamento obtida pelo método de viscosidade mínima, quando comparada às curvas geradas por outros métodos avaliados no estudo de Rodrigues et al., (2017). Esses resultados

reforçam a eficácia da modificação proposta, contribuindo para medições mais precisas e representativas das propriedades reológicas da pasta de cimento.

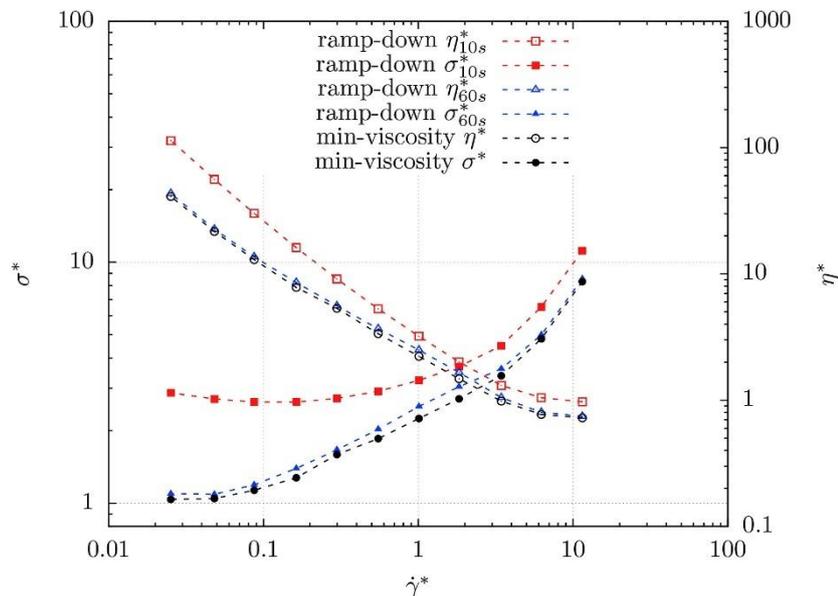


Figura 6.20 Resultados da modificação do método da API de caracterização da pasta de cimento (adaptado de Rodrigues et al. 2017a).

Desse modo, esse foi o motivo pelo qual foi adotado o procedimento da imposição de uma taxa de cisalhamento constante para a criação da curva de escoamento da pasta de cimento utilizada neste trabalho. Para cada taxa de cisalhamento imposta o equipamento utilizado na medição manteve aproximadamente uma hora de medição de coleta de dados. Os quais em seguida foram processados e obtido um valor específico de viscosidade, ou seja, quando a pasta alcançou o seu estado de equilíbrio (estágio permanente) para a taxa de cisalhamento medida. Ao final de três repetições para cada taxa de cisalhamento, um valor médio foi extraído e o qual tornou-se um dos pontos da curva de escoamento da Figura 6.18 e 6.19 acima. Totalizando onze pontos dentro da faixa de 0,1 a 100 s<sup>-1</sup>.

## 6.7 Simulação da pasta de cimento

A tensão de cisalhamento e a viscosidade da pasta de cimento utilizada nesta pesquisa foram calculadas a partir dos ensaios realizados no reômetro rotacional com geometria de cilindro concêntrico rebaixado, Figura 5.4a.

A Figura 6.18, no subitem 6.6.1, representa graficamente como a tensão de cisalhamento da pasta de cimento muda quando ela é submetida a diferentes taxas de cisalhamento constante. Conforme mencionado anteriormente, os pontos foram ajustados utilizando o modelo reológico de Herschel-Bulkley que é um critério que descreve o comportamento de fluidos não newtonianos.

Os dados obtidos evidenciaram que a pasta de cimento possui uma tensão de cisalhamento inicial de 32,01 Pa e final de 95,14 Pa. Desse modo, espera-se encontrar um carbopol que possui limites de tensão mais próximos ao da pasta de cimento e, assim, realizar os demais ensaios de caracterização. Para tanto, uma bateria de ensaios foi realizada em diferentes concentrações de carbopol, variando os valores dentro da faixa de 0,2% a 0,4%. Os ensaios visaram obter a concentração ideal do carbopol que melhor se ajusta aos limites registrados pela pasta de cimento caracterizada. Os dados obtidos são apresentados nos gráficos da Figura 6.21 a 6.25 abaixo.

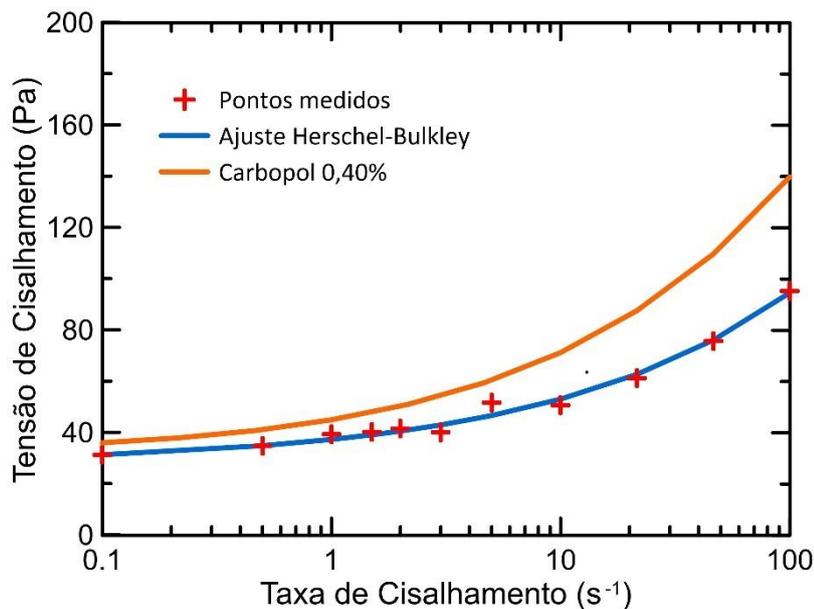


Figura 6.21 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,40%.

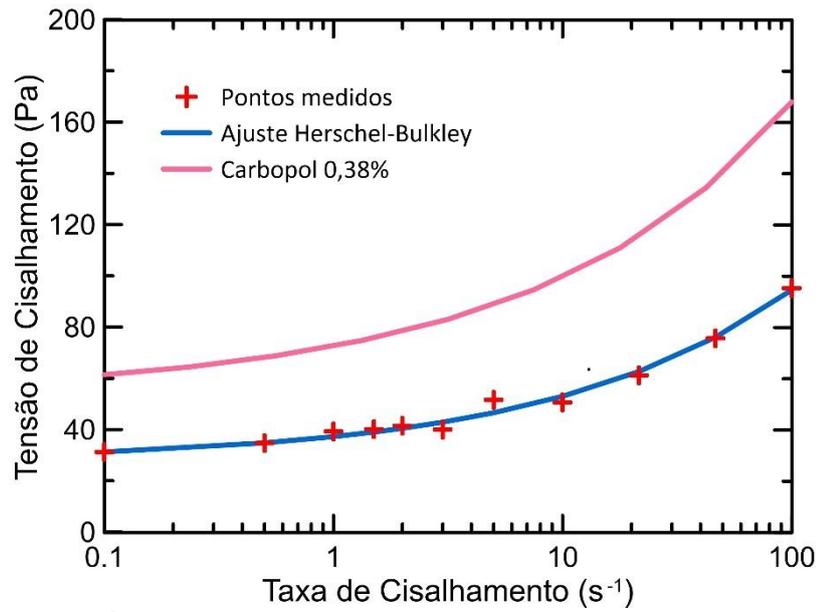


Figura 6.22 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,38%.

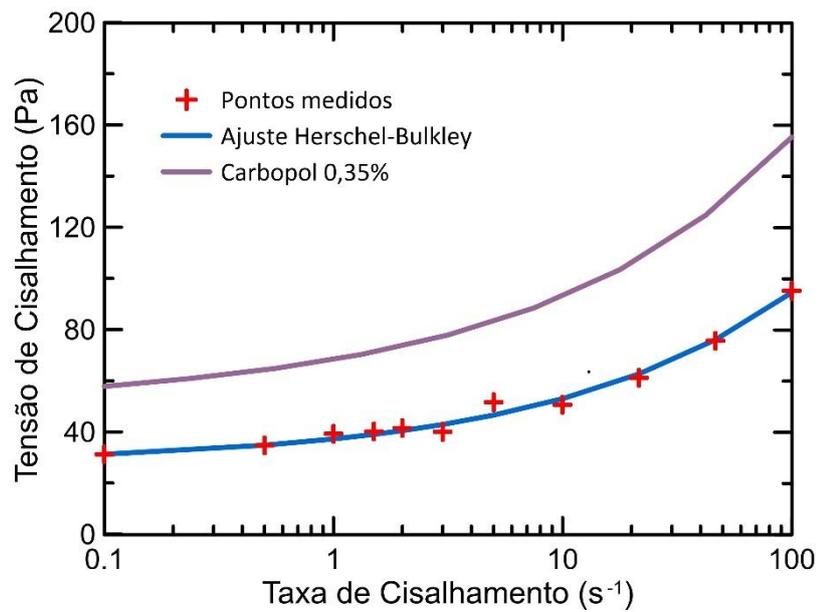


Figura 6.23 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,35%.

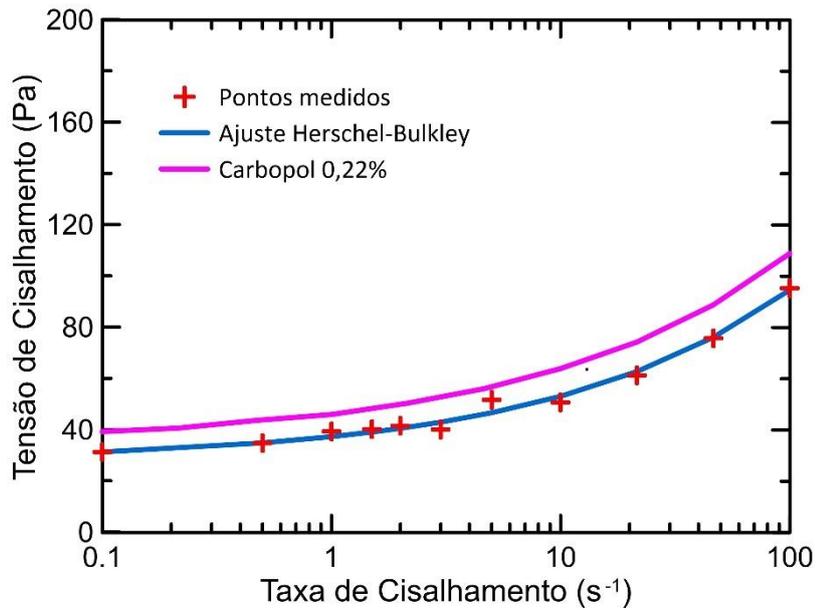


Figura 6.24 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,22%.

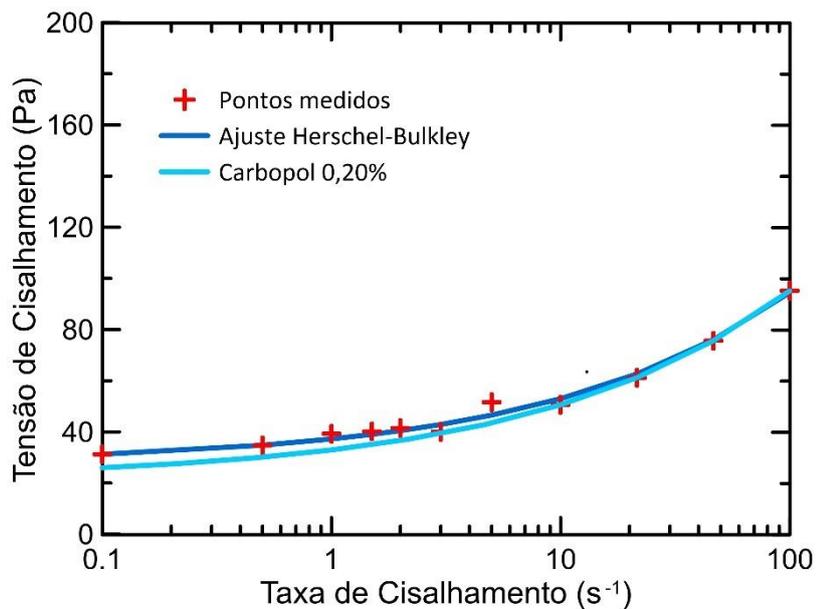


Figura 6.25 Curva ajustada da pasta de cimento comparada com o carbopol 0,20%.

Após a campanha de caracterização das diferentes concentrações de carbopol, o que melhor apresentou características próximas à pasta de cimento foi o carbopol com a concentração de 0,22%. Nesta concentração, o limite inferior e superior é ligeiramente acima do registrado pela pasta de cimento, contudo, é o que melhor apresentou proximidade em ambos os limites. Esta característica avaliada juntamente com outros parâmetros, tais como: o comprimento inicial da coluna de líquido; o diâmetro do poço; a aceleração da gravidade; as propriedades dos fluidos

ou as quantidades relacionadas a eles, ou seja, a tensão interfacial, a viscosidade, a viscosidade característica, a densidade, e a diferença de densidade entre os fluidos também afetarão o fluxo de troca (Vargues et al., 2018). O fluxo de troca entre o carbopol e os fluidos adjacentes pode ou não ocorrer, dependendo dos valores dos parâmetros mencionados anteriormente. Quando os valores de tensão de cisalhamento do carbopol são iguais ou superiores aos do fluido de cimentação, é possível resistir ao movimento de afundamento e à miscibilidade entre as fases. Isso ocorre porque o carbopol deve ser suficientemente estável para impedir seu deslocamento em fluidos de perfuração com densidade inferior à da pasta de cimento (Fosso et al., 2000; Harestad et al., 2023). Essa condição é especialmente crítica em ambientes de poço que apresentam diferenças significativas de densidade entre o cimento e o fluido de perfuração, ampliadas pelas variações de temperatura e pressão. A estabilidade do carbopol, portanto, desempenha um papel fundamental na manutenção da integridade operacional e no controle das propriedades reológicas necessárias para garantir o desempenho do sistema de cimentação. Quanto ao carbopol com a concentração de 0,20%, o limite inferior da tensão de cisalhamento registrado foi menor que o da pasta de cimento. Para as demais concentrações de carbopol há uma disparidade significativa nos limites inferiores e superiores, inviabilizando o seu uso para simular a pasta de cimento.

A partir da definição do carbopol, foram realizados ensaios em outro reômetro rotacional com geometria Couette. Este reômetro tem algumas características particulares: ele possui uma célula de medição Couette com um *gap* maior que os modelos comerciais, que possibilitará a medição de fibras discretas de PVA. Uma vez que os reômetros comerciais, o *gap* entre o bob rotor e a parede da célula de medição (copo) é menor que o comprimento das fibras e inviabilizaria a interação da fibra com o fluido. O copo em questão para conter o carbopol com as fibras é revestido internamente com um material aderente para auxiliar no cisalhamento do carbopol e, além disso, automaticamente possui um volume interno maior, vide Figura 6.26.



Figura 6.26 Reômetro rotacional com célula de medição Couette com *gap* da célula de medição maior.

A Figura 6.27 representa os resultados obtidos das medições realizadas do carbopol definido para o presente estudo tanto na geometria utilizada para a caracterização da pasta de cimento, geometria Couette, e na geometria Couette com *gap* maior adaptada para medição do carbopol com as fibras de PVA. Como mencionado previamente, a geometria Couette com um *gap* maior é ideal para medição das fibras de PVA, pois o comprimento delas utilizadas no presente estudo tem 6 milímetros.

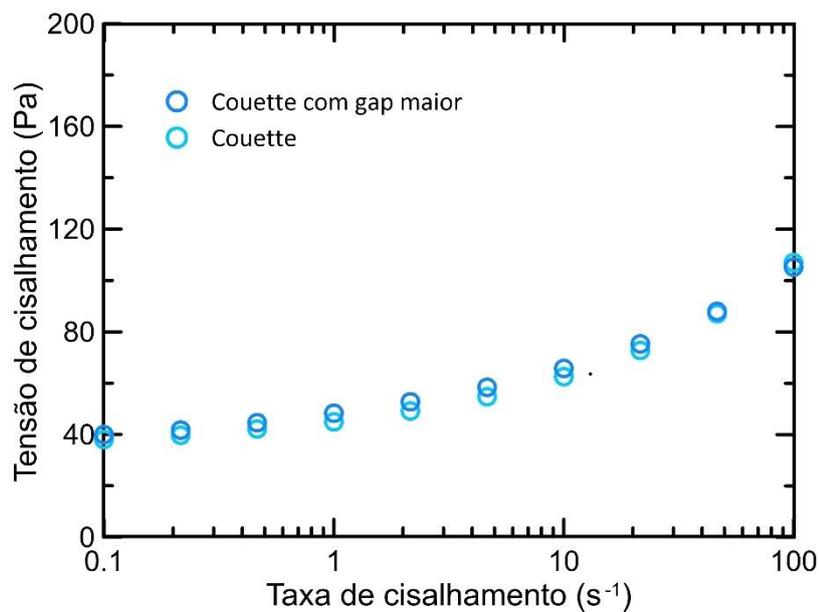


Figura 6.27 Curva de escoamento do carbopol 0,22% na geometria Couette e na célula de medição Couette com *gap* maior.

Os resultados acima evidenciaram que para ambas as geometrias utilizadas para caracterização do carbopol os resultados ficaram bem próximos e com uma dispersão baixa dos resultados. Esse estudo corroborou para que fosse possível dar continuidade as demais caracterizações do carbopol escolhido para simular a pasta de cimento.

## **6.8 Inclusão de fibras de PVA**

Esta subseção avalia a viabilidade do uso de fibras de PVA, conforme discutido nos capítulos três e quatro, abordando a escolha do protocolo de mistura das fibras, bem como a discussão quanto ao impacto dessas fibras na reologia da pasta de cimento e nas condições de plugue e abandono de poço. Além disso, serão caracterizadas diferentes concentrações de fibras de PVA no carbopol para avaliar o seu impacto nas curvas de escoamento.

A Figura 6.28 ilustra a diferenciação visual das amostras separadas para análise no MEV. Nota-se que a amostra obtida a partir do protocolo 1 de mistura, frasco da esquerda, tem uma aparência transparente e é possível visualizar com maior facilidade a disposição das fibras imersas no carbopol. Contudo, o frasco da direita, onde foi armazenado a amostra obtida a partir do protocolo 2 de mistura, apresentou uma aparência mais turva (opaca). Desse modo, a visualização das fibras imersas na matriz do carbopol é dificultada no protocolo de mistura 2.

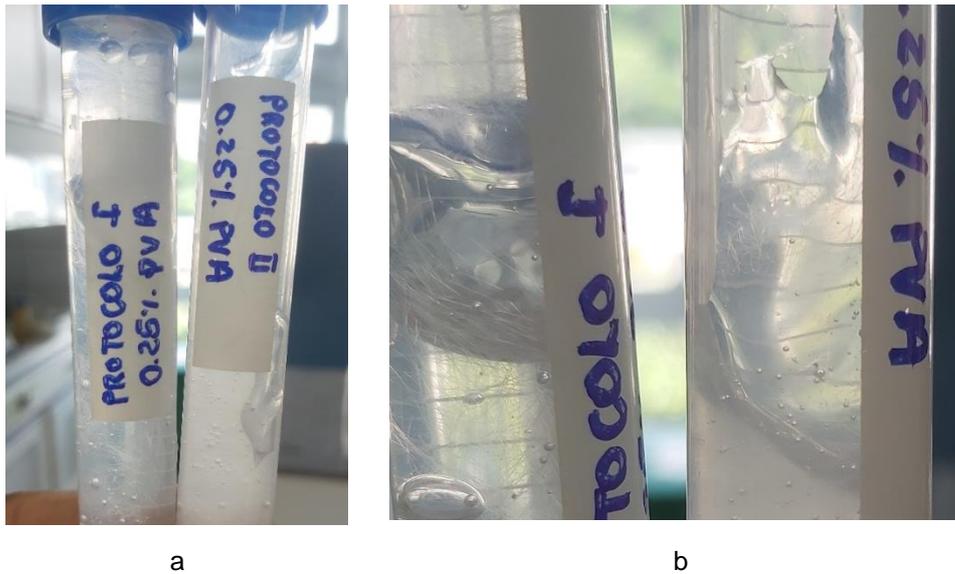


Figura 6.28 Aliquota de amostras de carbopol com 0,25% de fibras de PVA para avaliação do protocolo de dispersão de fibras. (a) Imagem das amostras para análise; (b) Imagem ampliada da diferenciação visual dos protocolos de mistura.

Buscando uma melhor visualização de como as fibras ficaram dispersas dentro da matriz do carbopol e mantiveram a sua integridade durante o processo de mistura, foi coletada algumas fibras para visualização por meio da microscopia óptica. A Figura 6.29 apresenta o comparativo do formato das fibras de PVA após os dois processos de mistura no carbopol. A imagem (A) representa as fibras de PVA coletadas do carbopol após serem misturadas seguindo o protocolo 1 e a imagem (B) representa as fibras coletadas do carbopol após serem misturadas seguindo o protocolo 2. Nota-se que as fibras de PVA do protocolo 1 permaneceram intactas após o processo de mistura, comprovando a observação da Figura 6.28a (imagem da esquerda), mantendo o seu formato linear e suas dimensões originais. Contudo, as fibras utilizadas no protocolo 2 tiveram o seu formato alterado, elas apresentaram um formato retorcido e aparentemente quebradiço.

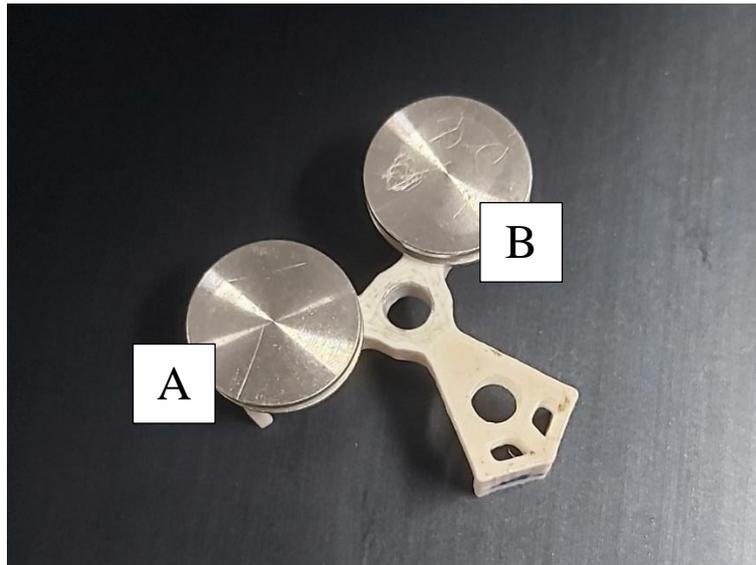


Figura 6.29 Imagem das fibras retiradas do carbopol após cada protocolo de mistura.

A Figura 6.30 apresenta o comparativo e medição das fibras separadas da matriz do carbopol após cada processo de mistura. A partir da medição do comprimento das fibras com o uso das imagens feitas pelo microscópio óptico da fabricante Nikon, modelo SMZ800N, acoplado com iluminação Nikon Intensilight C-HGFI e com a ferramenta de medição do software NIS-Elements da própria fabricante do microscópio, ficou comprovado que a integridade das fibras permaneceu. Ou seja, durante o processo de mistura elas não sofreram nenhum tipo de variação dimensional e, somente no formato, no caso das fibras do protocolo 2. Aproximadamente, ambas as fibras medidas tiveram comprimento próximo do nominal especificado pelo fabricante que foi de 6 (seis) milímetros.

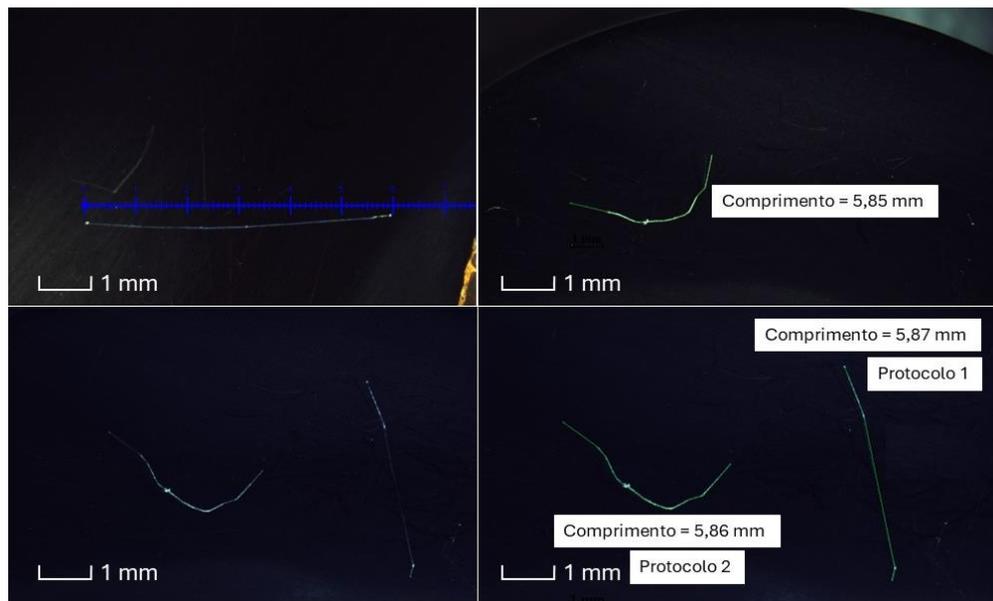


Figura 6.30 Microscopia óptica das fibras de PVA para ambos os protocolos de mistura das fibras.

As Figuras 6.31 (a, c, e) representam imagens ampliadas de uma amostra coletada do carbopol seguindo o protocolo de mistura 1. As ampliações foram respectivamente de 1mm, 200  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ . A imagem (a) apresenta uma visão global de como se apresentou a dispersão das fibras na matriz do carbopol. Observou-se que as fibras apresentam uma concentração por área elevada, em alguns pontos elas ficam muito próximas. A imagem (c) ilustra a proximidade com a qual as fibras ficaram após o processo de mistura e a imagem (e) ilustra como as fibras ficaram dispersas e envolvidas pela matriz do carbopol. Mesmo com uma concentração de 0,25% de fibras, inferior a concentração de estudo idealizada nesta pesquisa, que foi de 0,50% de fibras de PVA, as fibras ficam bem justapostas na pequena área da porta amostra. A análise da dispersão obtida pelo protocolo 1 revela uma distribuição não uniforme das fibras na matriz do carbopol. As Figuras 6.31 (b, d, f) representam imagens ampliadas da amostra coletada do protocolo de mistura 2. Os valores da barra de escala foram respectivamente de 1mm, 200  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ , semelhante aos valores da barra de escala das imagens do protocolo 1. A Figura 6.31b apresenta uma visão global de como foi a dispersão das fibras na matriz do carbopol. Observou-se que este protocolo resultou em uma menor densidade de fibras por unidade de área. Há uma distribuição maior das fibras dentro da matriz do carbopol. Em alguns pontos elas ficam mais próximas, mas não chegam a formar aglomerações e, sim, uma justaposição por conta do comprimento

das fibras. A imagem (d) ilustra a proximidade com a qual as fibras ficaram após o processo de mistura e a imagem (f) ilustra como as fibras ficaram dispersas e envolvidas pela matriz do carbopol. Desse modo, é possível observar que a dispersão por meio do protocolo 2 também não garante uma homogeneidade da distribuição das fibras na matriz do carbopol. Mesmo que visualmente aparentasse o contrário conforme foi registrado na imagem da Figura 6.28b (imagem da direita). A turbidez do carbopol do protocolo 2 pode estar associada a alguma interação provocada pelas fibras na matriz, uma vez que as fibras fizeram parte do processo de produção durante os cinco dias, conforme procedimento de preparação já mencionado no subitem 6.2.

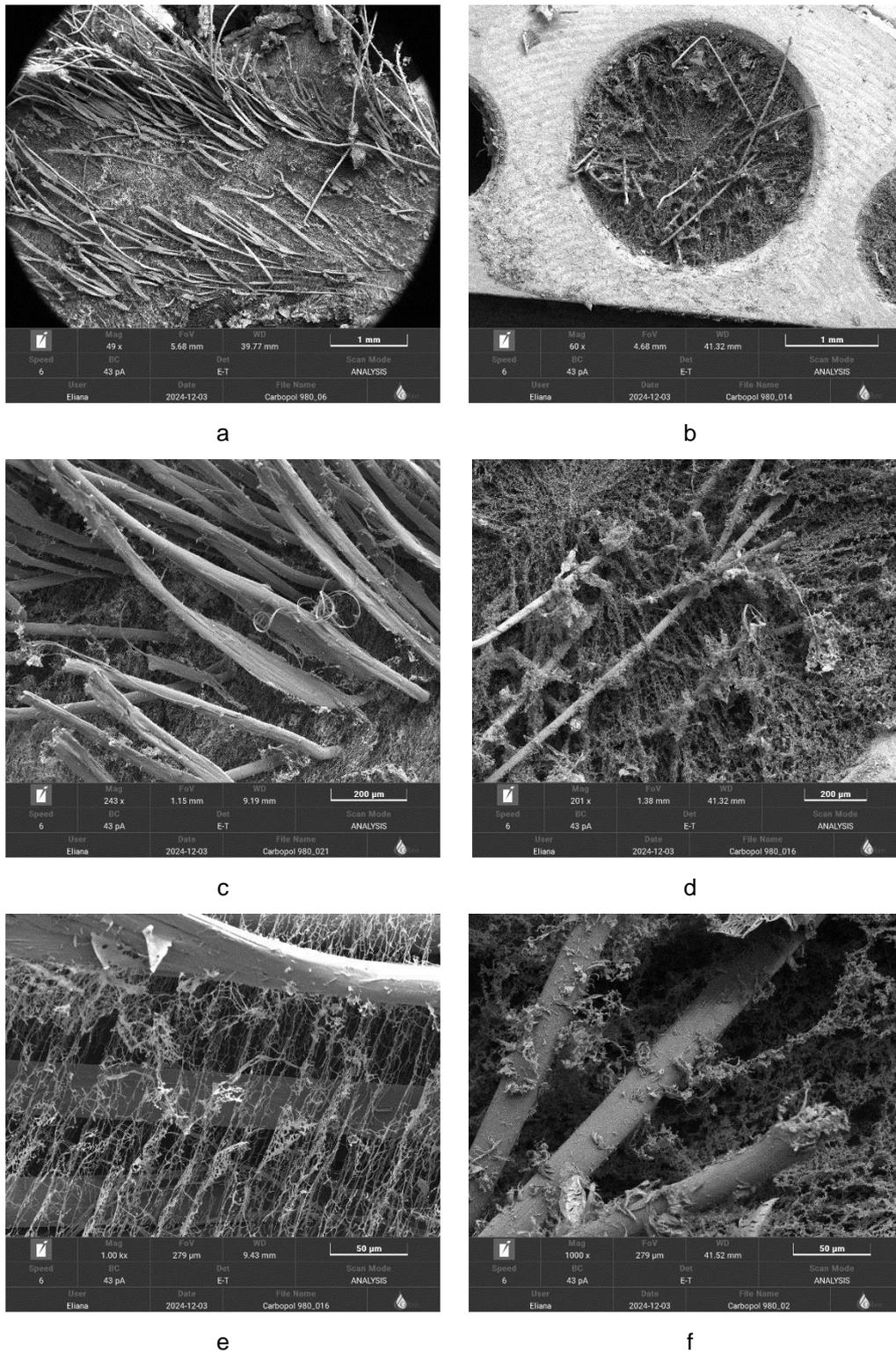


Figura 6.31 Criogenia do carbopol com 0,25% de fibras de PVA de ambos os protocolos de mistura das fibras. Imagens a, c, e, representam as fibras em diferentes magnificações do protocolo de mistura 1 e as imagens b, d, f representam as fibras em diferentes magnificações do protocolo de mistura 2.

A Figura 6.32 apresenta o comparativo das viscosidades medidas pelo reômetro Híbrido da fabricante TA Instruments – Water LLC, modelo Discovery

HR-3 para ambos os protocolos testados. Observou-se que o protocolo de mistura 1 apresenta uma viscosidade superior ao protocolo de mistura 2. Conforme observado na imagem (B) da Figura 6.30, no protocolo de mistura 2 as fibras mudaram o seu formato. Elas assumiram a memória da estrutura da matriz do carbopol produzido, o que contribuiu para a diminuição da viscosidade em relação ao valor que foi medido do carbopol produzido a partir do protocolo de mistura 1.

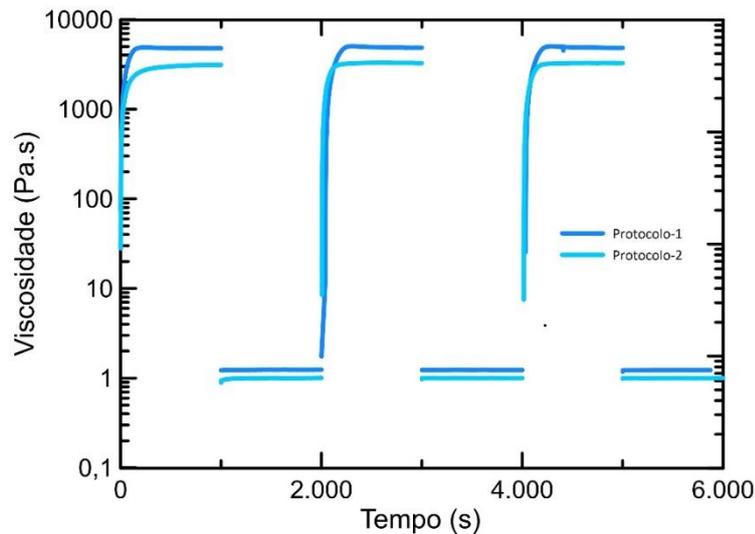


Figura 6.32 Viscosidade do carbopol para os dois protocolos de mistura das fibras de PVA.

A Figura 6.33 apresenta o comparativo das curvas de escoamento para ambos os protocolos de mistura em comparação aos pontos medidos e ajustados da pasta de cimento caracterizada anteriormente. Foi observado que o protocolo 1 teve aumento dos valores superior e inferior da tensão de escoamento do carbopol. Por outro lado, a curva de escoamento do protocolo 2, aproximadamente se equiparou a curva anteriormente gerada e ajustada da pasta de cimento. Mais uma vez, como observado nos resultados obtidos das medições de viscosidade entre os dois tipos de protocolo de mistura, o aumento da tensão de cisalhamento do protocolo 1 reflete que de fato a função pretendida com a inclusão das fibras fosse alcançada: alterar as características do fluido simulador da pasta de cimento de forma positiva como será discutido na seção seguinte. Para o protocolo 2 a equiparidade dos resultados é devido a incorporação que as fibras tiveram na matriz do carbopol uma vez que elas foram homogêneas ao longo dos cinco dias de preparação. O objetivo com a inclusão das fibras é alterar positivamente as características do fluido a fim de que ele adquira maior estabilidade durante a atividade de plugue e abandono de um

poço. Desse modo, a inclusão das fibras seguindo o protocolo 1 foi a que melhor apresentou essa característica.

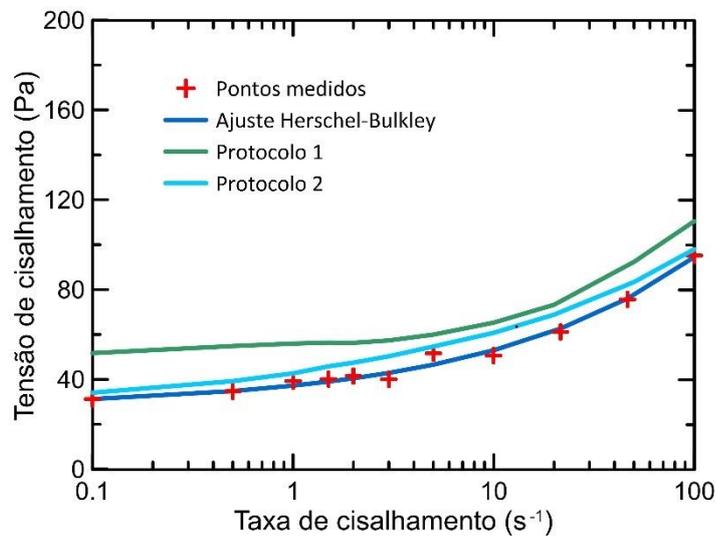


Figura 6.33 Comparação entre as curvas de escoamento dos dois protocolos de mistura com 0,25% de fibras de PVA em relação a curva de escoamento da pasta de cimento.

Os gráficos a seguir são os resultados obtidos das curvas de escoamento das diferentes frações volumétricas de fibras no carbopol. Foram avaliadas 04 (quatro) concentrações de fibras: 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00%. A Figura 6.34 ilustra a comparação visual de cada uma das frações de fibras utilizadas no experimento.

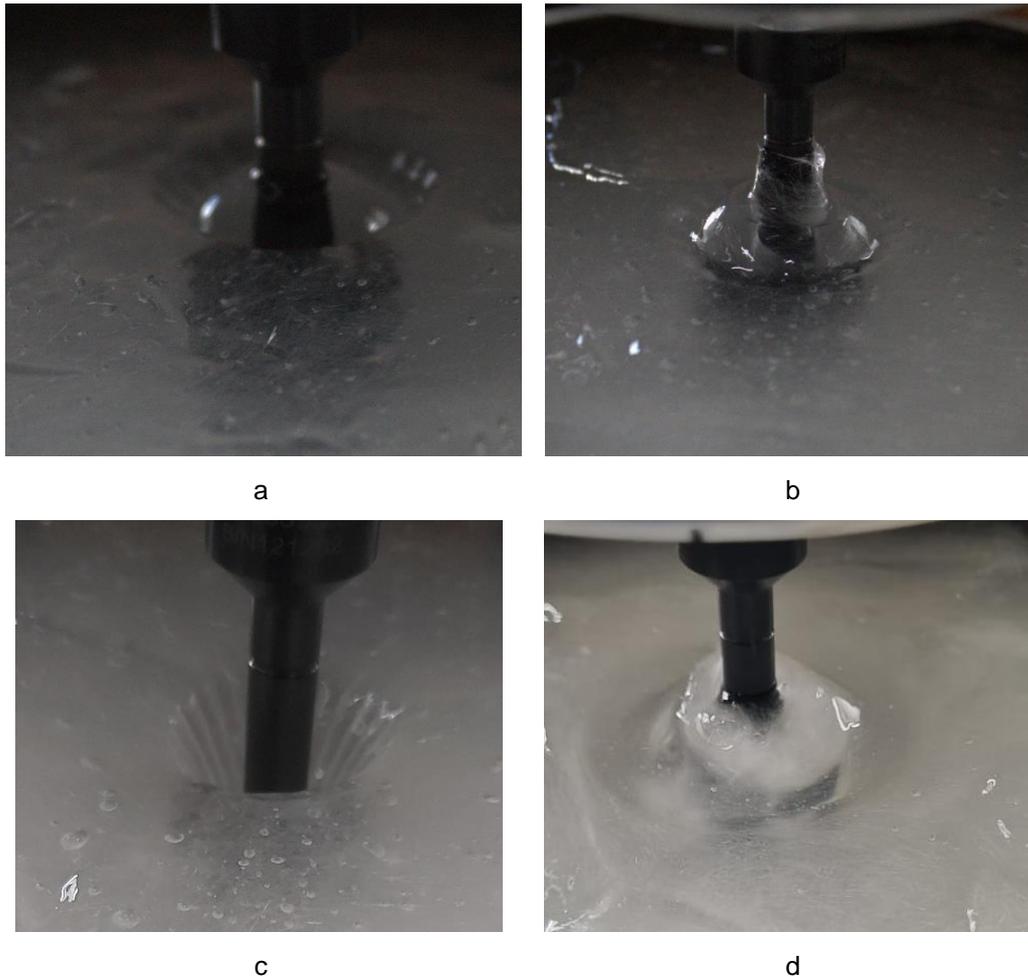


Figura 6.34 Medição das fibras de PVA. (a) Carbopol com 0,10% de fibras de PVA; (b) Carbopol com 0,25%; (c) Carbopol com 0,50%; (d) Carbopol com 1,00% de concentração de fibras de PVA.

Após a caracterização de cada fração volumétrica de fibras no carbopol, os gráficos das Figura 6.35 a 6.38 ilustram o seu impacto nas curvas de escoamento.

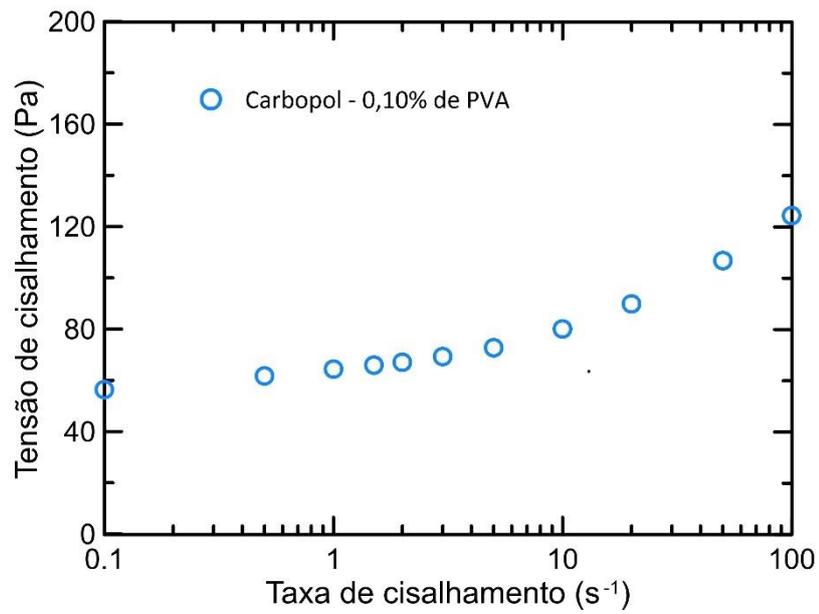


Figura 6.35 Curva de escoamento do carbopol com 0,10% de concentração de fibras de PVA.

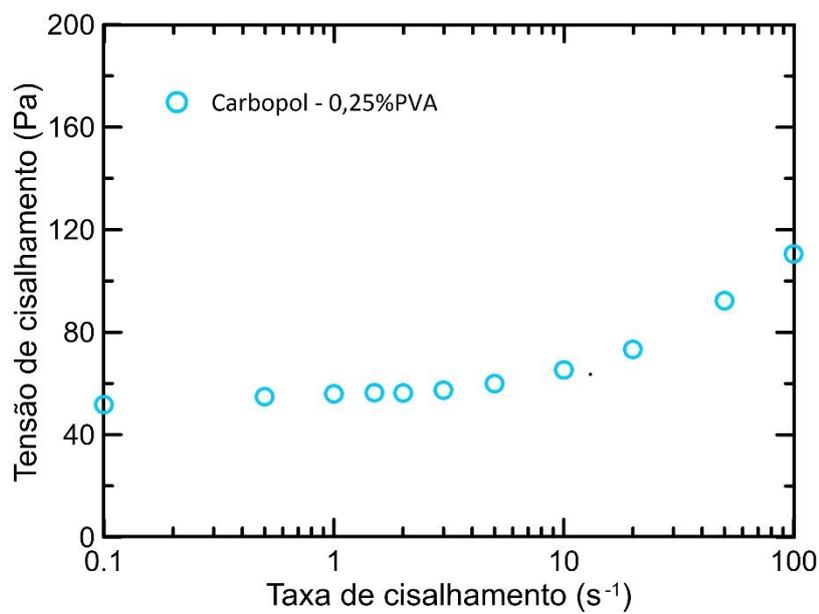


Figura 6.36 Curva de escoamento do carbopol com 0,25% de concentração de fibras de PVA.

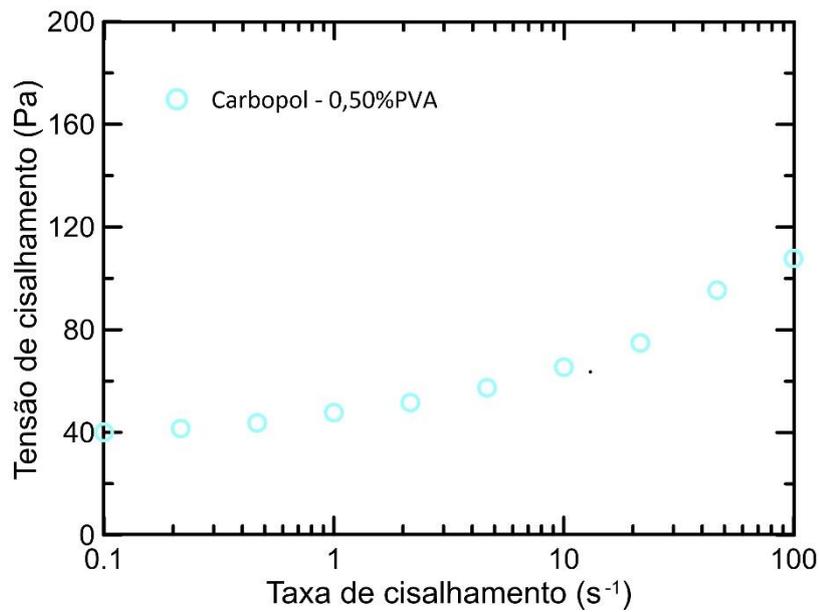


Figura 6.37 Curva de escoamento do carbopol com 0,50% de concentração de fibras de PVA.

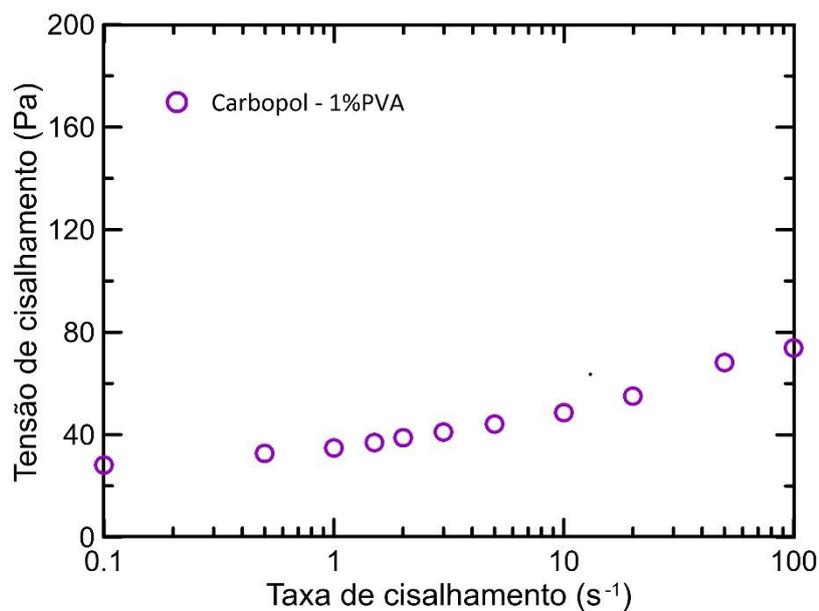


Figura 6.38 Curva de escoamento do carbopol com 1,00% de concentração de fibras de PVA.

A Figura 6.39 apresenta a comparação dos resultados das curvas de escoamento para cada fração volumétrica de fibras utilizada. Foi observado que ao passo que a concentração das fibras de PVA aumenta a tensão de cisalhamento diminuiu. Ou seja, a viscosidade do carbopol diminuiu, pois está associada à resistência ao fluxo que o fluido encontra ao se mover ao longo de uma superfície.

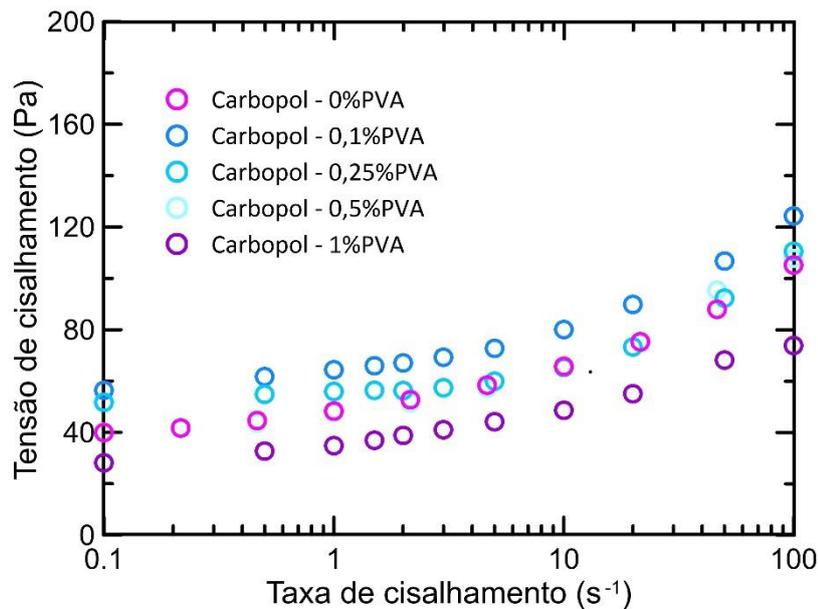


Figura 6.39 Curva de escoamento do carbopol para todas as frações volumétricas de fibras de PVA utilizadas.

Curiosamente o carbopol com 0,50% de fibras apresentou resultado muito próximo do carbopol sem a inclusão de fibras. Mais uma evidência da escolha da fração volumétrica das fibras para esta pesquisa, mostrando que a concentração com 0,50% tem um comportamento reológico aproximado do escoamento da pasta de cimento anteriormente apresentado no subitem 6.6.1. Ou seja, não diferenciando de forma acentuada o seu comportamento reológico em relação ao da pasta de cimento.

O protocolo definido para a continuidade dos testes reológicos foi o protocolo 1 de dispersão das fibras, o qual as fibras são dispersas no carbopol após ele ter sido preparado. Para tanto, foram realizadas uma bateria de ensaios com diferentes frações volumétricas de fibras para investigar se haveria algum tipo de alteração da viscosidade do carbopol com a mudança da concentração das fibras. Desse modo, foi estabelecido uma rampa crescente e decrescente da taxa de cisalhamento, variando os valores entre 0,01 para 100 s<sup>-1</sup>.

As Figuras 6.40 a 6.43 representam, respectivamente, as frações volumétricas de 0,10, 0,25, 0,50, 1,00% das fibras de PVA no carbopol. Após a obtenção dos resultados, observou-se que não houve variação da viscosidade do carbopol ensaiado com a fração volumétrica específica. Após as três repetições seguidas de carregamento e descarregamento da taxa de cisalhamento os valores da viscosidade permaneceram estáveis. Essa era uma preocupação ao utilizar o carbopol com as fibras durante o teste reológico para determinação da curva de escoamento. Pois durante a determinação da curva, após a mudança de cada taxa de

cisalhamento poderia ser alterada a viscosidade do fluido. Contudo, isso não ocorreu. Com esses testes, concluiu que o comportamento não era alterado e, então poderia ser prosseguido com as medições e determinação das curvas de escoamento.

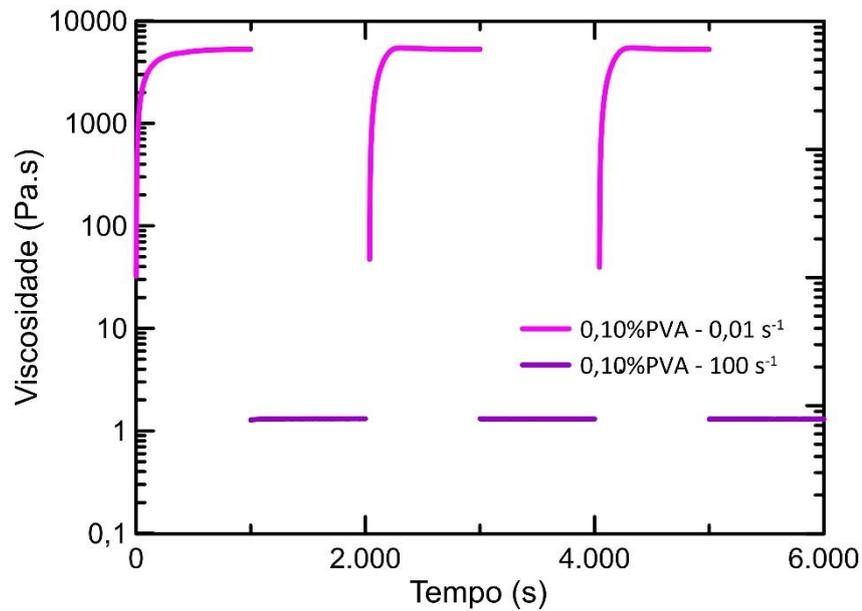


Figura 6.40 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,10% de fibras de PVA.

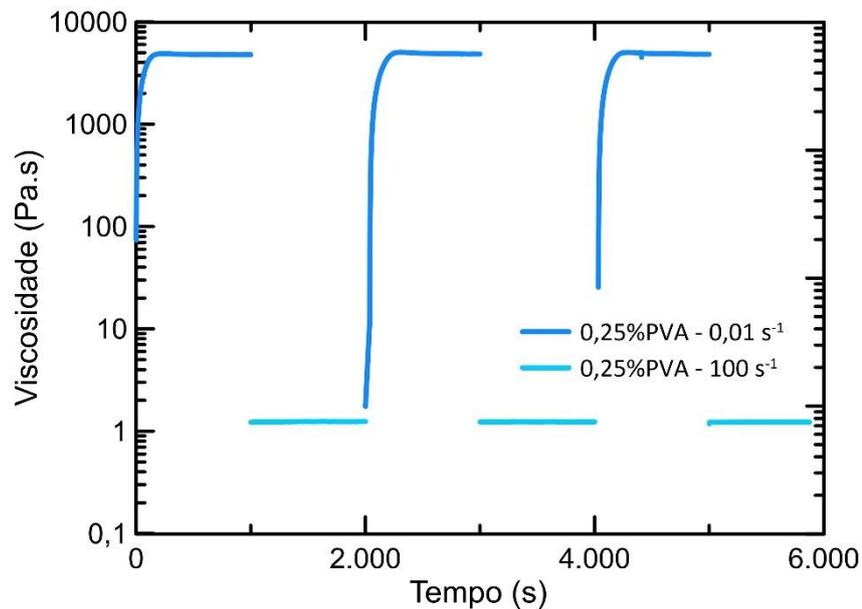


Figura 6.41 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,25% de fibras de PVA.

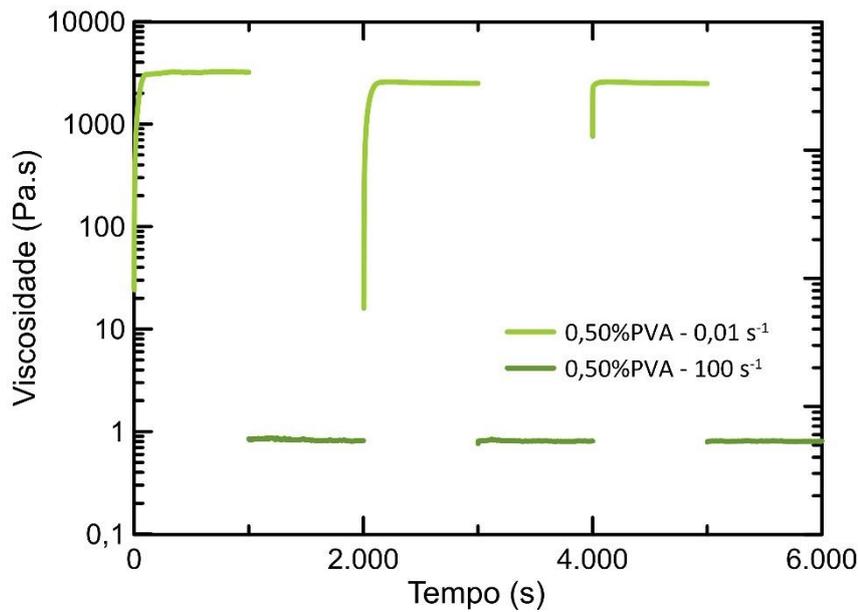


Figura 6.42 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 0,50% de fibras de PVA.

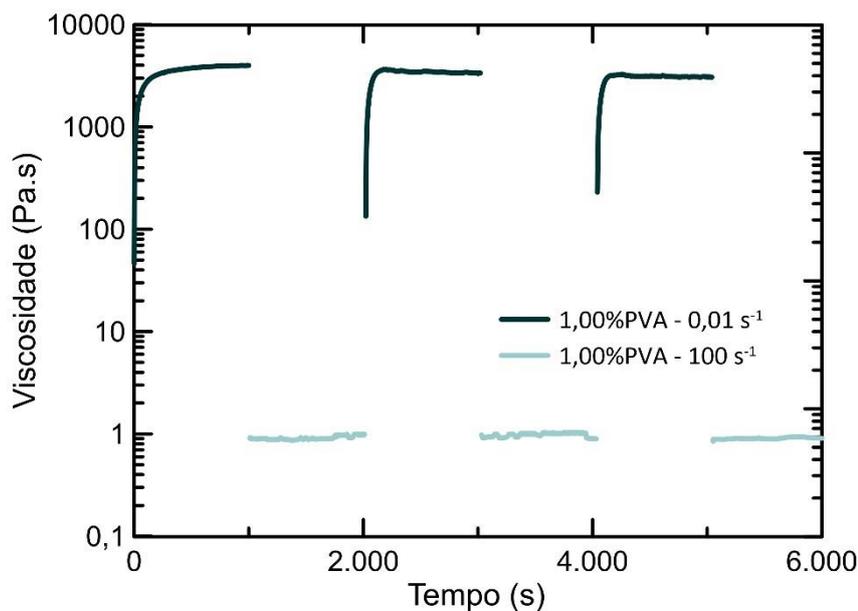


Figura 6.43 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol com inclusão de 1,00% de fibras de PVA.

Observou-se também uma tendência da viscosidade do carbopol diminuir com o acréscimo das fibras. Contudo, a maior fração volumétrica de fibras de PVA utilizada não seguiu essa tendência. A fração volumétrica de 1,00% de fibras apresentou o valor de viscosidade ligeiramente acima do valor registrado com a fração volumétrica de 0,50% em ambas as taxas de cisalhamento, conforme é possível observar na Figura 6.44. Contudo, essa observação não foi a mesma

apresentada na curva de fluxo com a fração volumétrica de 1,00%, conforme registrado na Figura 6.39.

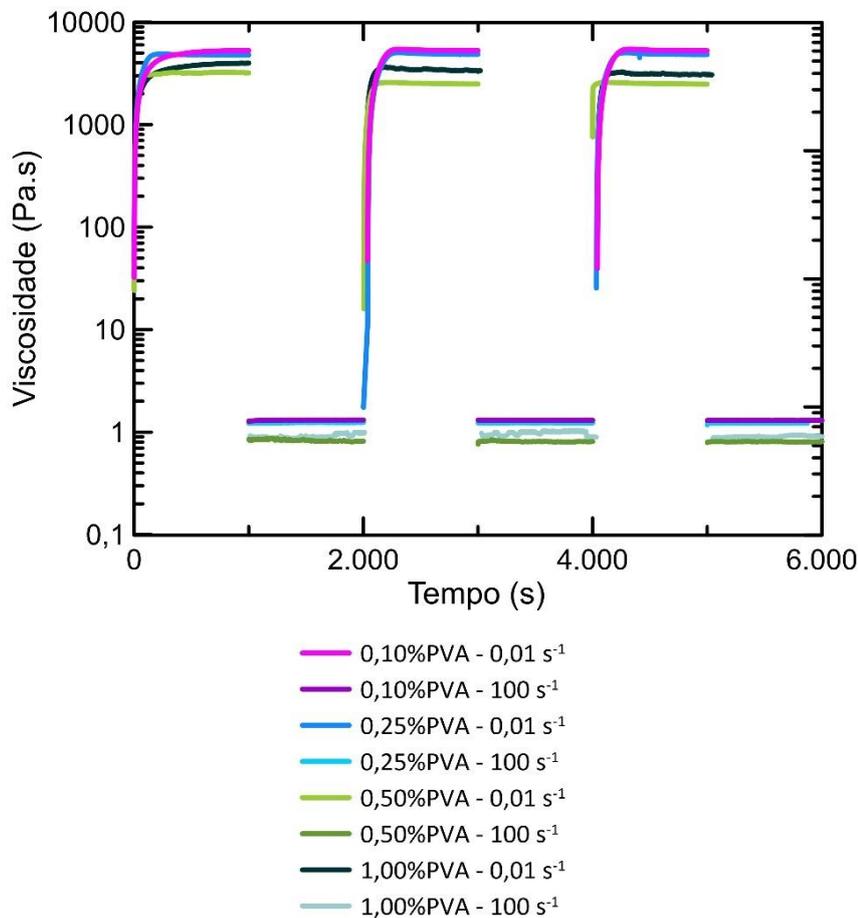


Figura 6.44 Gráfico da mudança de viscosidade do carbopol para todas as concentrações de fibras de PVA medidas.

Além disso, foram realizadas algumas medições, de pontos específicos da pasta de cimento com a inclusão da fração volumétrica definida para este estudo de 0,5% de fibra de PVA e sem a inclusão de fibras na geometria Couette com a célula de medição (*gap*) maior. Os resultados obtidos das medições da pasta de cimento, vide Figura 6.45, foram suficientes para observar que a inclusão das fibras de PVA colaboraram para diminuição da tensão de cisalhamento e a diminuição da viscosidade da pasta. Esse comportamento de diminuição da viscosidade do carbopol já foi discutido acima nesta subseção. Como os pontos medidos foram taxas impostas de cisalhamento constante e devido a presença de material particulado, bem como ao fato do endurecimento natural da pasta de cimento, os pontos da curva foram registrados até 2000 segundos de medição. Após esse tempo

e ao se aproximar de 01 (uma) hora de ensaio os valores apresentaram uma instabilidade, oscilando entre picos e vales de tensão de cisalhamento, inviabilizando o uso dos demais dados medidos.

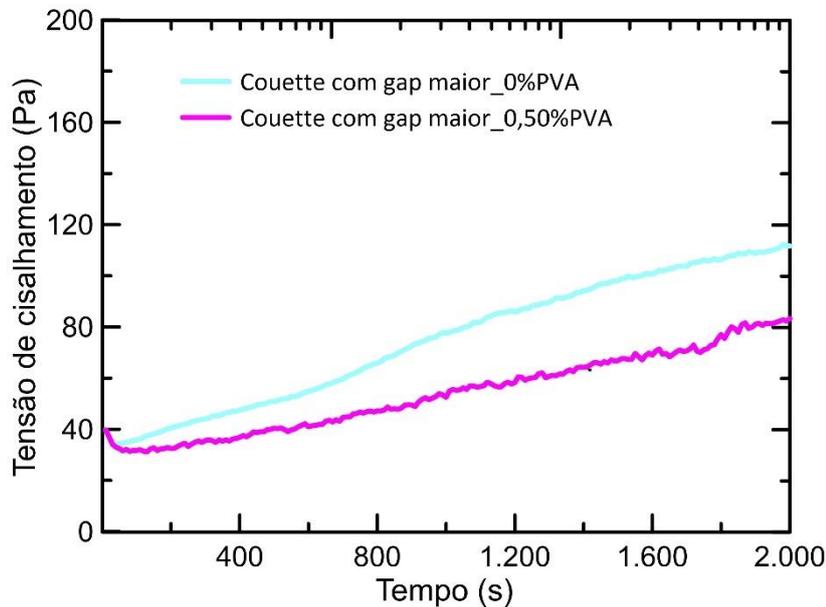


Figura 6.45 Reologia da pasta de cimento no reômetro rotacional com célula de medição Couette com *gap* maior.

## 6.9 Duto vertical

Visando nesta pesquisa a aplicação da pasta de cimento para a atividade de plugue e abandono de poço (P&A), foi montando um aparato em escala reduzida numa bancada experimental do que seria a condição de lançamento da pasta acima do fluido de perfuração. Propondo que essa pasta de cimento atinja tempo suficiente para o seu endurecimento antes de misturar com o fluido abaixo dela, foi montando o referido teste de bancada e medido o tempo de imiscibilidade entre os fluidos. Para tanto, utilizou-se o carbopol definido e caracterizado anteriormente para simular a pasta de cimento, com fluidos abaixo dele simulando as densidades dos fluidos de perfuração no abandono do poço. Inicialmente foram realizados testes de estanqueidade do aparato para conter os fluidos do teste, conforme Figura 6.46 abaixo.



Figura 6.46 Aparato de visualização da imisibilidade entre os fluidos de perfuração e o fluido de tamponamento durante teste de estanqueidade.

Para uma melhor visualização do teste de imisibilidade entre os fluidos, o carbopol foi tingido com um corante preto para facilitar a visualização, conforme Figura 6.47.

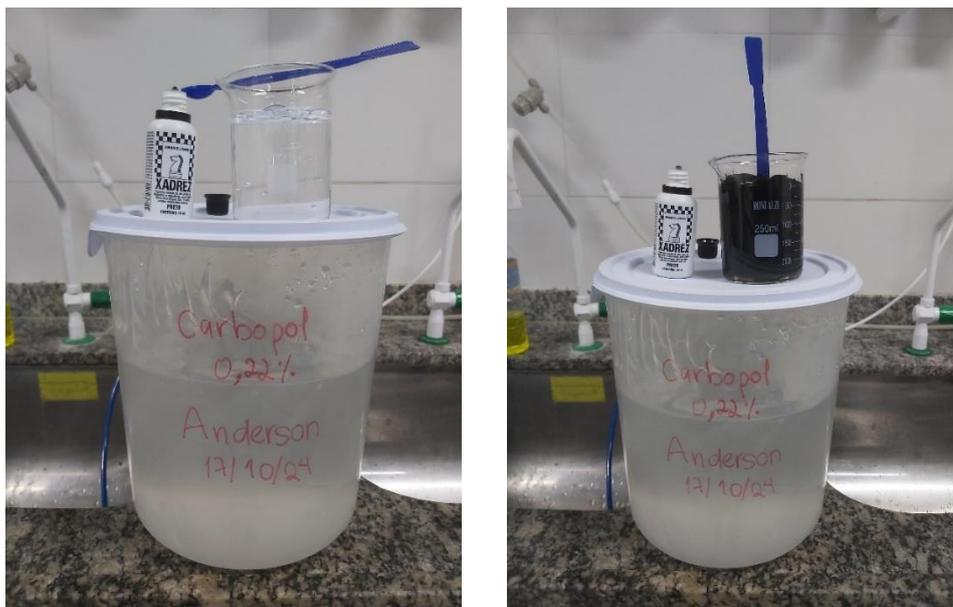


Figura 6.47 Materiais utilizados para tinjimento do carbopol durante os testes do duto vertical.

A Figura 6.48 apresenta um dos primeiros testes realizados no duto vertical, utilizando água em temperatura ambiente como fluido na parte inferior. O procedimento experimental envolveu a montagem do aparato em posição vertical, seguida do preenchimento da sua parte inferior com água até a altura da "gaveta", dispositivo que controla a liberação e o contato entre os fluidos superior e inferior. Após esse preenchimento, a gaveta foi fechada, e a parte superior do duto foi completada com uma solução de carbopol a 0,22%, tingida para facilitar a visualização. Com o sistema de filmagem devidamente montado, a gaveta foi aberta e um cronômetro acionado para medir o tempo de interação e possível mistura entre os fluidos. Como a água em condições de temperatura ambiente apresenta densidade de  $0,99 \text{ g/cm}^3$  e viscosidade de  $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , valores próximos à densidade da solução de carbopol utilizada no estudo, não foi observada miscibilidade significativa entre os fluidos, conforme demonstrado na Figura 6.49. O carbopol permaneceu acima da água, formando um plugue estável. Esse comportamento permitiu constatar que um fluido de perfuração presente no poço, com densidade semelhante à da pasta de cimento, simulado pelo carbopol neste estudo, pode proporcionar a estabilidade necessária para o tamponamento do poço após o lançamento do cimento.

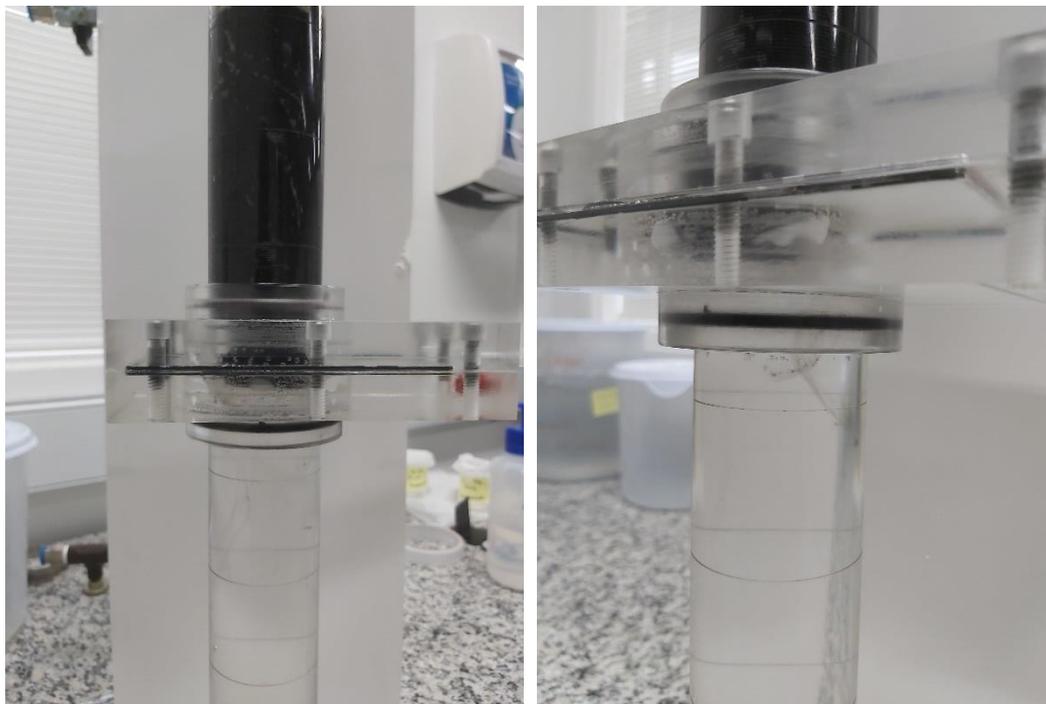


Figura 6.48 Visualização do teste de imiscibilidade entre o fluido de tamponamento (carbopol) e o fluido de perfuração (água).

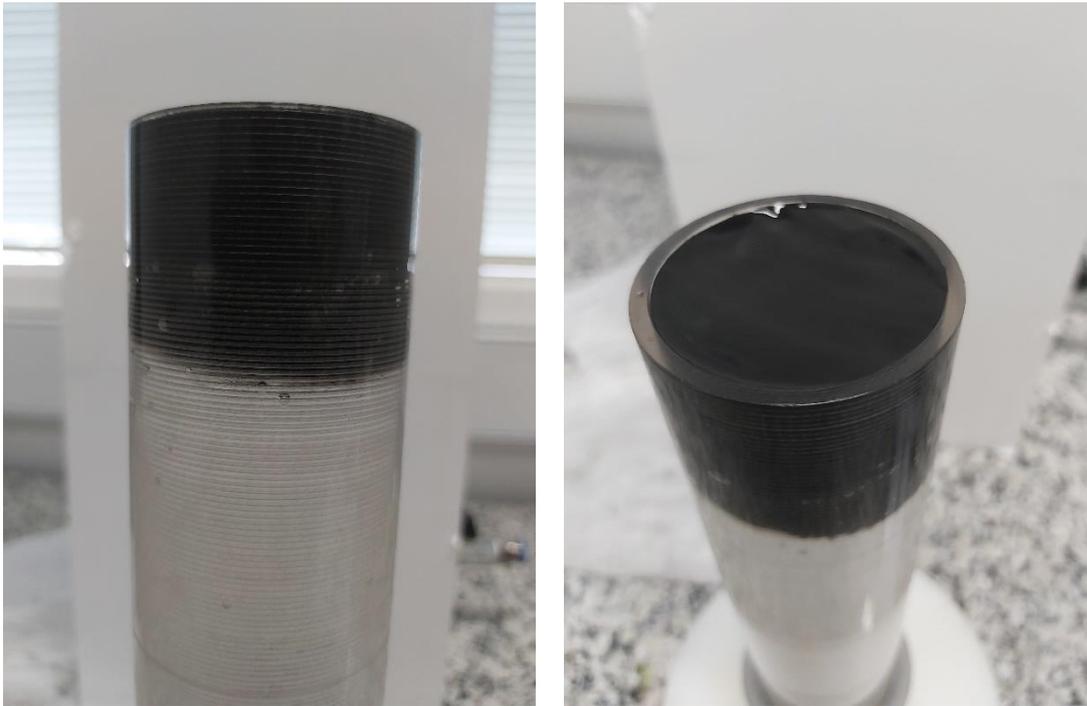


Figura 6.49 Visualização do resultado da imisibilidade entre os fluidos carbopol e água.

A Figura 6.50 apresenta o segundo teste realizado no duto vertical tendo como fluído abaixo o óleo de cozinha em temperatura ambiente. Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, após ter sido completado com o carbopol a parte superior do duto vertical, a gaveta foi aberta e iniciada a contagem do tempo de mistura entre os dois fluídos. A densidade do óleo de cozinha em temperatura ambiente é inferior ao da água, sendo o seu valor  $0,89 \text{ g/cm}^3$  e viscosidade entre  $0,035$  a  $0,65 \text{ Pa.s}$ . Contudo, mesmo com a densidade do óleo de cozinha inferior ao da água, ainda assim, não foi suficiente para que houvesse a mistura entre os dois líquidos.

A partir das duas tentativas anteriores, buscou-se um novo fluído com densidade inferior ao do carbopol de estudo para visualizar a mistura entre eles. Conseqüentemente, utilizar as fibras de PVA na concentração adotada nesta pesquisa de  $0,50\%$  para avaliar a sua aplicação como agente de estabilização da pasta de cimento, até aqui simulada pelo carbopol 980 com  $0,22\%$  de concentração. Para tanto, desta vez foi utilizado o álcool etílico  $70\%$ , cuja densidade pode variar de  $0,86$  a  $0,88$  a  $25^\circ\text{C}$  e sua viscosidade é de  $0,001 \text{ Pa.s}$ .



Figura 6.50 Visualização do teste de imisibilidade entre o carbopol e o óleo de cozinha.

A Figura 6.51 apresenta o terceiro teste realizado no duto vertical tendo como fluído abaixo o álcool etílico em temperatura ambiente. Após seguir o procedimento de montagem do aparato e colocado o carbopol na parte superior do duto vertical, a gaveta foi aberta e iniciada a contagem do tempo de mistura entre os dois fluídos. Após 15 (quinze) minutos de contagem é possível verificar na filmagem que ocorre o deslocamento de parte do carbopol que afunda no álcool, conforme Figura 6.51b. Daí em diante a contagem continua sendo realizada e toda a coluna do carbopol é deslocada para baixo com o tempo em direção ao fundo da coluna do duto vertical. Para quantificar a taxa que ocorre o deslocamento do carbopol, foi realizada uma marcação, Figura 6.51c, a certa altura da coluna deslocada pelo carbopol e iniciada uma nova contagem para medir a velocidade com a qual essa queda acontece. Foi observado que em 9`30`` (nove minutos e trinta segundos) o carbopol percorre aproximadamente 05 (cinco) milímetros dentro da coluna do duto. Após mais de uma hora de experimento e visualização do comportamento do carbopol dentro do duto vertical sobre o álcool é possível observar uma coluna inteiriça de carbopol afundado, conforme Figura 6.51d.

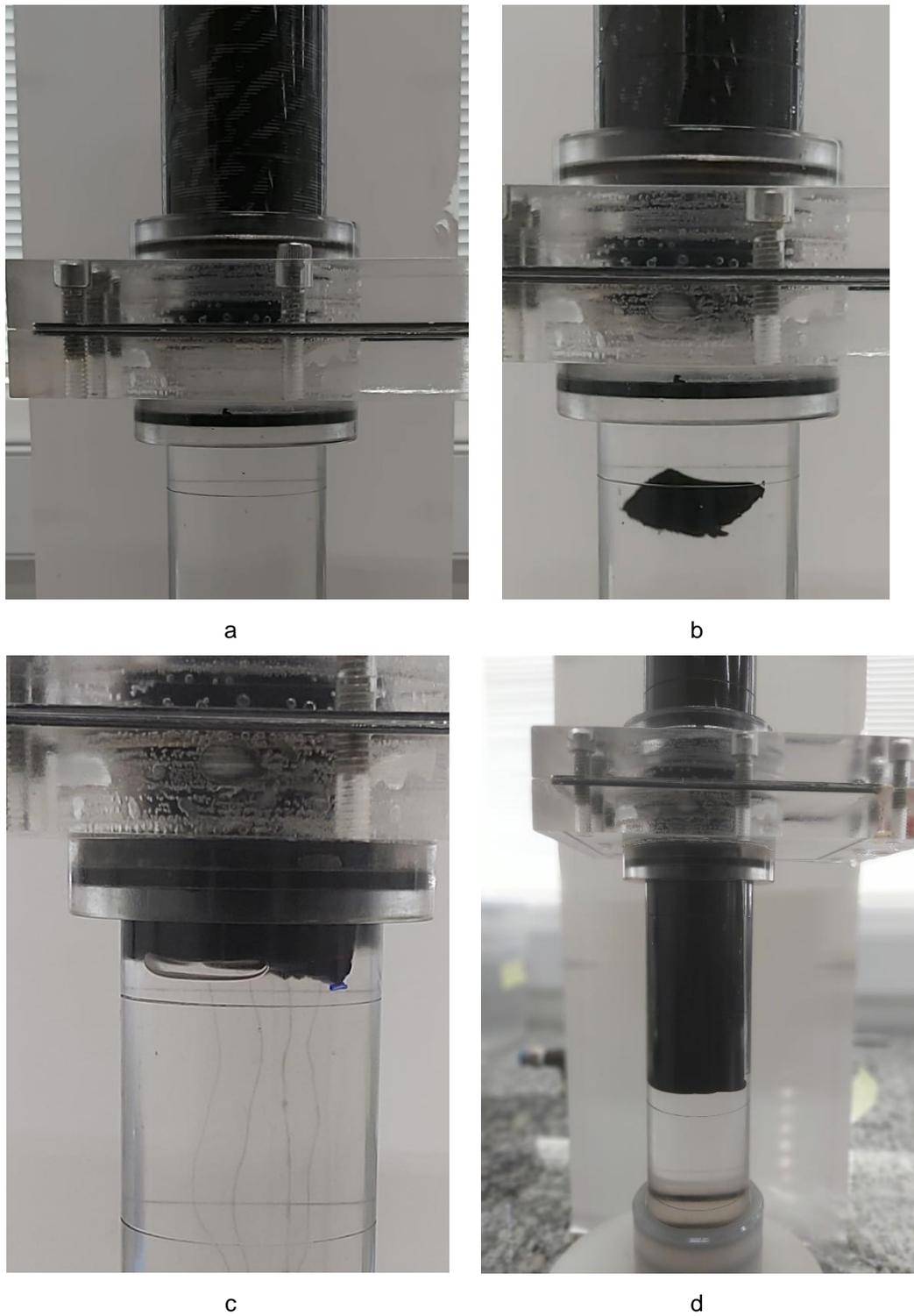


Figura 6.51 Visualização do teste de imisibilidade entre os fluidos de perfuração (álcool etílico) e o fluido de tamponamento (carbopol). (a) Início do experimento; (b) Deslocamento de parte do carbopol afundando no álcool; (c) Medição do comprimento de afundamento do carbopol dentro do duto vertical; (d) Visualização de uma coluna inteiriça do carbopol após mais de 01 (uma) hora de experimento.

A Figura 6.52 apresenta o quarto teste realizado no duto vertical tendo como fluido abaixo o álcool etílico em temperatura ambiente e neste teste foi feita a inclusão das fibras de PVA no carbopol na concentração de 0,50%.

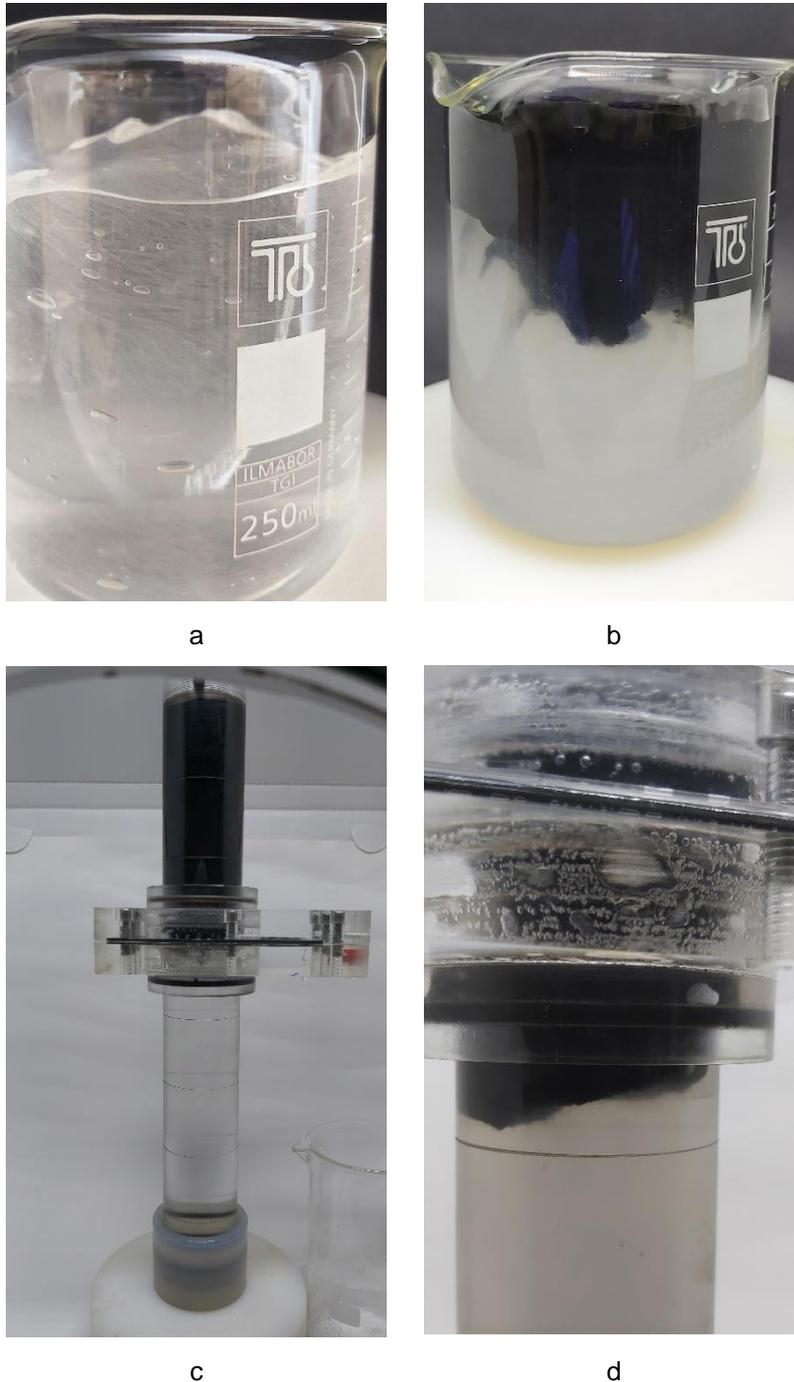


Figura 6.52 Visualização do teste de imisibilidade entre os fluidos de perfuração (álcool etílico) e o fluido de tamponamento (carbopol) com inclusão de fibras de PVA. (a) Frasco com 0,50% de fibras de PVA misturadas no carbopol; (b) Tinjimento do carbopol para visualização; (c) Início do ensaio; (d) Visualização após mais de duas horas de ensaio.

Tomando como referência o poço definido nesta pesquisa de três mil metros de profundidade, com temperatura de 88°C e pressão de 200 bar (20MPa), o tempo de consistência do cimento classe G sem aditivos retardadores de pega pode variar entre uma até duas horas. A estabilização do carbopol com fibras de PVA por mais de duas horas, até a mistura dos fluidos, indica que a adição dessas fibras é uma alternativa promissora e benéfica para plugue e abandono de poços de petróleo. Conforme Figura 6.52d que ilustra a visualização de mais de duas horas de experimento ocorrido sem a mistura entre os fluídos.

## 6.10 Conclusões

O principal objetivo deste estudo é ampliar a base de conhecimento existente sobre o estado da pasta de cimento em estado fresco quando utilizada para a atividade de plugue e abandono de poço com a inclusão de fibras discretas de PVA. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade das bainhas de cimentação, a fibra de PVA utilizada nesta pesquisa surge como uma alternativa promissora para estabilização da pasta de cimento dentro do poço após o lançamento da pasta. O efeito das fibras na reologia do fluído precisava ser caracterizado e avaliado para que as interações com o cimento fossem benéficas, não afetassem a bombeabilidade e a sua colocação dentro do poço. Sendo assim, foi importante o estudo e a definição de um fluído para simular a pasta de cimento e prosseguir com o programa experimental reológico, que neste caso o carbopol.

Após a realização da caracterização da influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas da pasta de cimento classe G as seguintes conclusões deste estudo são apresentadas:

Considerando os resultados dos ensaios reológicos, a adição das fibras de PVA aumentou a viscosidade do carbopol utilizado para simular a pasta de cimento quanto do próprio cimento. Esse aumento foi benéfico porque ajudou a aumentar o tempo de estabilização do fluído de tamponamento sobre o fluído de perfuração. O protocolo de mistura das fibras de PVA é uma variável a ser considerada, pois influencia diretamente na viscosidade e no limite de escoamento do fluído. A fração volumétrica das fibras de PVA é uma variável também a ser considerada pois, semelhantemente ao tipo de protocolo de mistura, também pode influenciar na viscosidade e no limite de escoamento do fluído.

## 7 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

### 7.1 Conclusões

O presente estudo se concentrou no comportamento mecânico e reológico da pasta de cimento classe G com a inclusão de fibras de PVA. Foi avaliado inicialmente o estado endurecido da pasta sob condições de elevada temperatura e pressão em ambiente corrosivo contendo salmoura saturada com dióxido de carbono ou ácido sulfídrico. Durante o estudo com a pasta em estado endurecido foram conduzidos ensaios de caracterização física, química e mecânica. Em seguida, foi avaliado o comportamento reológico da mesma pasta de cimento em estado fresco com vistas na aplicação de abandono de poços. Para tanto, foram realizados ensaios para determinação das propriedades reológicas do fluido sem e com a incorporação das fibras. A partir dos resultados obtidos foi possível apresentar as seguintes conclusões discutidas abaixo.

A análise do comportamento mecânico triaxial da pasta de cimento classe G (Capítulo 4), submetida a condições de alta pressão, temperatura e exposição a salmoura saturada com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ , mostrou redução na resistência à compressão e no módulo elástico em relação às amostras de referência. A exposição a  $\text{H}_2\text{S}$  resultou em queda de 27% na resistência, enquanto o  $\text{CO}_2$  causou uma redução de 45%. Acredita-se que o método de cura convencional contribua para esses resultados, induzindo micro defeitos e tensões locais. A pasta de cimento, ao ser exposta a agentes degradantes, apresentou maior porosidade devido às reações químicas entre os produtos de hidratação, o gás ácido e a salmoura. Acredita-se que a formação de bicarbonatos e a lixiviação contribuem para o aumento da porosidade em amostras com  $\text{CO}_2$ , enquanto a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  das fases CH e C-S-H, juntamente com a reação do ácido clorídrico com ferritas, aluminatos e  $\text{C}_2\text{S}$  não hidratado, explique o aumento em amostras com  $\text{H}_2\text{S}$ .

A análise do comportamento mecânico triaxial da pasta de cimento classe G reforçadas com fibra de PVA curadas sob elevada pressão e temperatura (Capítulo 5), concluiu que após três meses em salmoura saturada com  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{CO}_2$ , as fibras

de PVA mantiveram a função de reforço na matriz cimentícia, melhorando as propriedades mecânicas, reduzindo a fragilidade da matriz, mantendo a integridade pós-ruptura e aumentando a ductilidade da pasta de cimento endurecida. Observou-se que a incorporação de fibras de PVA proporcionou um incremento na resistência média das pastas, independentemente da condição de confinamento, em relação às pastas sem adição de fibras. Em comparação com as pastas sem inclusão de fibras, as pastas com fibras expostas à salmoura saturada com  $H_2S$  apresentaram os menores valores de módulo de elasticidade, tanto em ensaios confinados quanto não confinados. A comparação entre os ambientes de exposição revelou que a salmoura combinada com  $H_2S$  foi mais agressiva às fibras do que a salmoura com  $CO_2$  durante o período de três meses. A análise mecânica das pastas expostas ao  $H_2S$  evidenciou uma redução significativa na rigidez e um aumento correspondente na deformabilidade, em ambas as condições de confinamento. Tais resultados indicam um maior impacto dessa condição de exposição tanto nas fibras quanto na matriz de cimento. A pressão de confinamento afetou a deformação axial e volumétrica de amostras com  $H_2S$  e  $CO_2$  em salmoura, similarmente às pastas sem fibras. Acima de 20 MPa, deformações plásticas ocorreram mesmo sem tensão desviatória. Após seis meses de exposição em um ambiente com salmoura saturada com  $CO_2$  resultou na perda da função estrutural das fibras de PVA, devido à sua degradação.

A análise da influência das fibras de PVA nas propriedades reológicas de pastas de cimento classe G para tamponamento de poços de petróleo abandonados (Capítulo 6), concluiu que a inclusão de fibras de PVA, comprovada pelos ensaios reológicos, resultou em um aumento benéfico da viscosidade do carbopol, utilizado como substituto da pasta de cimento, e da própria pasta. Esse incremento na viscosidade prolongou o tempo de estabilização do fluido de tamponamento sobre o fluido de perfuração nos ensaios com duto vertical. Tanto o método de mistura quanto a proporção de fibras de PVA (fração volumétrica) exercem influência significativa na viscosidade e no limite de escoamento do fluido.

A pasta de cimento estabilizada demonstrou potencial para aplicação em condições de fundo de poço, apresentando aumento da resistência mecânica e da capacidade de deformação sob tensões de confinamento, mesmo com a redução da resistência em ensaios não confinados. No entanto, a incorporação de fibras de PVA como reforço da pasta de cimento endurecida mostrou-se ineficaz, especialmente em ambiente de salmoura saturada com gás  $H_2S$ . Após três meses de exposição, as

fibras sofreram degradação parcial em ambos os meios, e, na condição mais severa, seis meses em salmoura saturada com gás CO<sub>2</sub>, foram completamente degradadas, inviabilizando sua aplicação como reforço estrutural. Por outro lado, no estado fresco, as fibras demonstraram eficácia na estabilização do fluido de tamponamento sobre o fluido de perfuração, tornando-se uma alternativa viável para aplicação na atividade de plugue e abandono de poços.

## 7.2 Sugestões para futuros trabalhos

Ao longo da pesquisa, notou-se que alguns pontos precisam ser ainda mais explorados para gerar conclusões mais aprofundadas quanto ao comportamento químico-físico-mecânico-reológico da pasta de cimento para poços de petróleo. Portanto, algumas sugestões para trabalhos futuros serão discutidas abaixo.

A condição de cura da pasta de cimento dentro da câmara de envelhecimento (autoclave) pode ser explorada para minimizar os prováveis efeitos da indução de micro defeitos e tensões locais antes da caracterização mecânica das amostras. Desse modo, pode-se também observar se esse procedimento de cura minimizaria as deformações plásticas que ocorreram durante o processo de confinamento das amostras (Xie et al. 2008). Bem como, poderão ser exploradas outras condições de ensaio quanto a pressões, temperatura, visando poços de maiores profundidades. Trabalhos futuros podem considerar também a realização experimental, em períodos variados, da exposição combinada de agentes ácidos e a avaliação de como as pastas de cimento reagem químico, físico e mecanicamente nestas exposições.

Para ampliar o entendimento sobre o reforço de pastas de cimento utilizadas em poços de petróleo, propõe-se a investigação de outros tipos de fibras e algumas combinações entre elas e outros materiais sob diferentes frações volumétricas. O estudo deve contemplar a caracterização aprofundada das propriedades físicas, químicas, mecânicas e reológicas, sendo esta última avaliada sob variadas condições de pressão e temperatura. Além disso, o estudo da influência do gás ácido à pasta de cimento em estado fresco com a inclusão das fibras pode ser explorado, uma vez que neste trabalho somente foi avaliado a ação do agente ácido em estado endurecido da pasta de cimento. Recomenda-se, ainda, a inclusão de ensaios em dutos inclinados, complementando os testes já realizados em dutos verticais.

Adicionalmente, seria relevante investigar misturas de carbopol que simulem pastas de cimento com menor tensão de escoamento, como observado na maioria das pastas de cimento usuais. A tensão de escoamento do fluido é uma propriedade que influencia diretamente a estabilidade do plugue, sendo um fator crucial para entender o comportamento do sistema em condições de densidades instáveis. Dessa forma, a avaliação da efetividade das fibras em contribuir para a estabilização do sistema sob tais condições seria mais representativa e permitiria uma análise mais abrangente do desempenho em cenários reais.

## 8 Referências bibliográficas

- \cSahmaran M, Li VC (2008) Durability of mechanically loaded engineered cementitious composites under highly alkaline environments. *Cem Concr Compos* 30:72–81
- Agbasimalo N, Radonjic M (2012) Experimental Study of Portland Cement/Rock Interface In Relation to Wellbore Stability For Carbon Capture And Storage (CCS). *All Days:ARMA-2012-206*
- Agofack N, Ghabezloo S, Sulem J, et al (2019) Experimental investigation of the early-age mechanical behaviour of oil-well cement paste. *Cem Concr Res* 117:91–102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.01.001>
- Ahmed A, Elkatatny S, Gajbhiye R, et al (2018) Effect of polypropylene fibers on oil-well cement properties at HPHT condition. In: *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*. p SPE--192187
- Al-Yami AS, Wagle VB, Abdurrahman R, Taoutaou S (2017) Engineered fit-for-purpose cement system to withstand life-of-the-well pressure and temperature cycling. In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. p D031S082R004
- API-S-10A (2011) Specification for Cements and Materials for Well Cementing industries — Cements and materials for well
- API (2011) API 10A: Specification for Cements and Materials for Well Cementing. 52
- API (2013a) 10B-2: Recommended Practice for Testing Well Cements. Washington, DC API 188
- API (2013b) 10B-2 Recommended Practice for Testing Well Cements. 124
- Arandigoyen M, Bicer-Simsir B, Alvarez JI, Lange DA (2006a) Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Appl Surf Sci* 252:7562–7571. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.09.007>
- Arandigoyen M, Bicer-Simsir B, Alvarez JI, Lange DA (2006b) Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Appl Surf Sci* 252:7562–7571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.007>

- Aslani F, Zhang Y, Manning D, et al (2022) Additive and alternative materials to cement for well plugging and abandonment: A state-of-the-art review. *J Pet Sci Eng* 215:110728
- Ayoub J, Guéguen-Minerbe M, Pons T, et al (2024) Assessment of the durability of various cementitious materials subjected to low levels of H<sub>2</sub>S in wastewater networks. *Mater Struct* 57:71
- Bagheri M, Shariatipour SM, Ganjian E (2018) A review of oil well cement alteration in CO<sub>2</sub>-rich environments. *Constr Build Mater* 186:946–968. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.250>
- Bagheri M, Shariatipour SM, Ganjian E (2021) Parametric study on the integrity of wellbores in CO<sub>2</sub> storage sites. *Constr Build Mater* 268:121060. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121060>
- Bagheri M, Shariatipour SM, Ganjian E (2019) Prediction of the lifespan of cement at a specific depth based on the coupling of geomechanical and geochemical processes for CO<sub>2</sub> storage. *Int J Greenh Gas Control* 86:43–65. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2019.04.016>
- Bahafid S, Ghabezloo S, Duc M, et al (2017) Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: C-S-H composition and density. *Cem Concr Res* 95:270–281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.008>
- Bauer SJ, Wilson J, Matteo EN, Bettin G (2019) Permeability and deformation mechanisms during triaxial testing of early-age cement. In: *ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. p ARMA--2019
- Baur I, Keller P, Mavrocordatos D, et al (2004) Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cem Concr Res* 34:341–348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.016>
- Bentur A, Mindess S (2006) *Fibre reinforced cementitious composites*. Crc Press
- Berndt ML, Philippacopoulos AJ (2002) Incorporation of fibres in geothermal well cements. *Geothermics* 31:643–656
- Bhutta A, Borges PHR, Zanotti C, et al (2017) Flexural behavior of geopolymer composites reinforced with steel and polypropylene macro fibers. *Cem Concr Compos* 80:31–40. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2016.11.014>
- Bihua X, Bin Y, Yongqing W (2018) Anti-corrosion cement for sour gas (H<sub>2</sub>S-

- CO<sub>2</sub>) storage and production of HTHP deep wells. *Appl Geochemistry* 96:155–163. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2018.07.004>
- Bois A-P-P, Garnier A, Rodot F, et al (2011) How to prevent loss of zonal isolation through a comprehensive analysis of microannulus formation. *SPE Drill \& Complet* 26:13–31
- Bois A-P, Vu M-H, Noël K, et al (2019) Evaluating cement-plug mechanical and hydraulic integrity. *SPE Drill \& Complet* 34:92–102
- Bosma M, Ravi K, Driel W van, Schreppers GJ (1999) Design approach to sealant selection for the life of the well. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* p SPE--56536
- Brandt AM (2005) *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance*. CRC press
- Bruckdorfer RA (1986) Carbon dioxide corrosion in oilwell cements. In: *SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference/Low-Permeability Reservoirs Symposium*. p SPE--15176
- Butler JE, Snook B (2018) Microstructural dynamics and rheology of suspensions of rigid fibers. *Annu Rev Fluid Mech* 50:299–318
- Carey JW, Wigand M, Chipera SJ, et al (2007a) Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *Int J Greenh Gas Control* 1:75–85. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00004-1)
- Carey JW, Wigand M, Chipera SJ, et al (2007b) Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *Int J Greenh Gas Control* 1:75–85. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00004-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00004-1)
- Carroll S, Carey JW, Dzombak D, et al (2016) Review: Role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO<sub>2</sub> storage environments. *Int J Greenh Gas Control* 49:149–160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.010>
- Castellote M, Fernandez L, Andrade C, Alonso C (2009) Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations. *Mater Struct* 42:515–525
- Celia MA, Bachu S, Nordbotten JM, et al (2005) Quantitative estimation of CO<sub>2</sub> leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and

- data needs. In: *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Elsevier, pp 663–671
- Choolaei M, Rashidi AM, Ardjmand M, et al (2012) The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. *Mater Sci Eng A* 538:288–294. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2012.01.045>
- Chukwuemeka AO, Oluyemi G, Mohammed AI, Njuguna J (2023) Plug and abandonment of oil and gas wells--A comprehensive review of regulations, practices, and related impact of materials selection. *Geoenergy Sci Eng* 226:211718
- Constantinides G, Ulm F-J (2004) The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cem Concr Res* 34:67–80. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00230-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00230-8)
- Costa BLS, Freitas JCO, Araujo RGS, et al (2021) Analysis of different oil well cement slurry formulations exposed to a CO<sub>2</sub>-rich environment. *J CO<sub>2</sub> Util* 51:101636. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101636>
- Coussot P (2007) Rheophysics of pastes: a review of microscopic modelling approaches. *Soft Matter* 3:528–540
- Crawshaw JP, Frigaard I (1999) Cement plugs: stability and failure by buoyancy-driven mechanism. In: *SPE Offshore Europe Conference and Exhibition*. p SPE--56959
- Curosu I, Mechtcherine V, Millon O (2016) Effect of fiber properties and matrix composition on the tensile behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCCs) subject to impact loading. *Cem Concr Res* 82:23–35
- da Silva Filho PRC (2016) UTILIZAÇÃO DA INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL. Universidade Federal do Rio de Janeiro
- Daskiran EG, Daskiran MM, Gencoglu M (2022) Experimental investigation on impact strength of AR Glass, Basalt and PVA textile reinforced cementitious composites. *Eur J Environ Civ Eng* 26:2037–2056
- De Lhoneux B, Akers S, Alderweireldt L, et al (2002) Durability of pva fibres in fibre-cement products. In: *IVth International Symposium on Concrete for a Sustainable Agriculture*. pp 275–284
- Di Lullo G, Rae P (2000) Cements for long term isolation-design optimization by

- computer modelling and prediction. In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology
- Du Q, Wei J, Lv J (2018) Effects of high temperature on mechanical properties of polyvinyl alcohol engineered cementitious composites (PVA-ECC). *Int J Civ Eng* 16:965–972
- Fleckenstein WW, Eustes III AW, Miller MG (2001) Burst-induced stresses in cemented wellbores. *SPE Drill \& Complet* 16:74–82
- Fosso SW, Sonatrach MT, Frigaard IA, Crawshaw JP (2000) Viscous-pill design methodology leads to increased cement plug success rates; application and case studies from southern algeria. In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition? p SPE--62752
- Gali S, Ayora C, Alfonso P, et al (2001) Kinetics of dolomite–portlandite reaction: Application to portland cement concrete. *Cem Concr Res* 31:933–939. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00499-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00499-9)
- Gastaldi D, Paul G, Marchese L, et al (2016) Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR. *Cem Concr Res* 90:162–173
- Glasser FP (1996) The role of sulfate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation. *Cem Concr Compos* 18:187–193
- Guillot D (1990) Rheology of Well Cement Slurries. *Dev Pet Sci* 28:4–1. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70302-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70302-4)
- Han D, Ferron RD (2015) Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. *Constr Build Mater* 93:278–288. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.05.124>
- Han J, Liang Y, Sun W, et al (2015) Microstructure Modification of Carbonated Cement Paste with Six Kinds of Modern Microscopic Instruments. *J Mater Civ Eng* 27:4014262. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001210](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001210)
- Hao H, Song J, Chen M, et al (2023) Rheological and mechanical properties of oil-well cement reinforced by hybrid inorganic fibers. *Constr Build Mater* 377:131002. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131002>
- Harestad K, Karimfazli I, Ghazal A, et al (2023) Curing Hydrodynamic Instability During Balanced Plug Cementing. *SPE Drill \& Complet* 38:444–451
- Horikoshi T, Ogawa A, Saito T, et al (2006) Properties of polyvinyl alcohol fiber

- as reinforcing materials for cementitious composites. In: Proceedings of the International RILEM Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites in Structural Applications. pp 145–153
- Huerta NJ, Strazisar BR, Bryant SL, Hesse MA (2014) Time-dependent Fluid Migration From a Storage Formation via Leaky Wells. *Energy Procedia* 63:5724–5736. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.605>
- Hyvert N, Sellier A, Duprat F, et al (2010) Dependency of C–S–H carbonation rate on CO<sub>2</sub> pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cem Concr Res* 40:1582–1589. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.06.010>
- Irassar EF, Bonavetti VL, Gonzalez M (2003) Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. *Cem Concr Res* 33:31–41
- Jacquemet N, Pironon J, Lagneau V, Saint-Marc J (2012) Armouring of well cement in H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> saturated brine by calcite coating – Experiments and numerical modelling. *Appl Geochemistry* 27:782–795. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2011.12.004>
- Jacquemet N, Pironon J, Saint-Marc J (2008) Mineralogical changes of a well cement in various H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> (-brine) fluids at high pressure and temperature. *Environ Sci & Technol* 42:282–288
- Jamshidi M, Karimi M (2010) Characterization of polymeric fibers as reinforcements of cement-based composites. *J Appl Polym Sci* 115:2779–2785
- Jia Y, Bian HB, Xie SY, et al (2017) A numerical study of mechanical behavior of a cement paste under mechanical loading and chemical leaching. *Int J Numer Anal Methods Geomech* 41:1848–1869
- Jimenez WC, Darbe R, Pang X (2019) Enhanced mechanical-integrity characterization of oilwell annular sealants under in-situ downhole conditions. *SPE J* 24:2308–2319
- Johannesson B, Utgenannt P (2001) Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cem Concr Res* 31:925–931. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00498-7)
- Jung HB, Kabilan S, Carson JP, et al (2014) Wellbore cement fracture evolution at the cement–basalt caprock interface during geologic carbon sequestration.

- Appl Geochemistry 47:1–16.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.010>
- Jung HB, Um W (2013) Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration. *Appl Geochemistry* 35:161–172.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.04.007>
- Kamali M, Khalifeh M, Saasen A, et al (2021) Alternative setting materials for primary cementing and zonal isolation – Laboratory evaluation of rheological and mechanical properties. *J Pet Sci Eng* 201:108455.  
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.108455>
- Khalifeh M, Saasen A (2020) Introduction to permanent plug and abandonment of wells. Springer Nature
- Kim B, Boyd AJ, Lee J-Y (2011) Durability performance of fiber-reinforced concrete in severe environments. *J Compos Mater* 45:2379–2389
- Kurdowski W (2014) Cement and concrete chemistry. Springer Science & Business
- Kutchko BG, Lopano CL, Strazisar BR, et al (2015) Impact of oil well cement exposed to H<sub>2</sub>S saturated fluid and gas at high temperatures and pressures: implications for acid gas injection and Co-sequestration. *J Sustain Energy Eng* 3:80–101
- Kutchko BG, Strazisar BR, Hawthorne SB, et al (2011) H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> reaction with hydrated Class H well cement: Acid-gas injection and CO<sub>2</sub> Co-sequestration. *Int J Greenh Gas Control* 5:880–888.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.02.008>
- Lecolier E, Rivereau A, Ferrer N, et al (2008) Study of new solutions for acid-resistant cements. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition
- Lecolier E, Rivereau A, Ferrer N, et al (2006) Durability of oilwell cement formulations aged in H<sub>2</sub>S-containing fluids. In: SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition. p SPE--99105
- Lécolier E, Rivereau A, Le Saoûte G, et al (2007) Durability of hardened portland cement paste used for oilwell cementing. *Oil Gas Sci Technol l'IFP* 62:335–345
- Lende G, Clausen JA, Kvassnes AJ (2021) Evaluation of New Innovative Cement Blend for Enhanced CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Resistance. In: SPE/IADC Drilling

Conference and Exhibition. p D031S009R003

- Li Y, Lu Y, Ahmed R, et al (2019) Nonlinear stress-strain model for confined well cement. *Materials (Basel)* 12:2626
- Li Y, Mi T, Liu W, et al (2021a) Chemical and mineralogical characteristics of carbonated and uncarbonated cement pastes subjected to high temperatures. *Compos Part B Eng* 216:108861.  
<https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108861>
- Li Y, Mi T, Liu W, et al (2021b) Chemical and mineralogical characteristics of carbonated and uncarbonated cement pastes subjected to high temperatures. *Compos Part B Eng* 216:108861
- Li Z, Gu T, Guo X, Cheng X (2015) Characterization of the unidirectional corrosion of oilwell cement exposed to H<sub>2</sub>S under high-sulfur gas reservoir conditions. *RSC Adv* 5:71529–71536
- Lima VN (2022) Chemo-physico-mechanical behavior of class G oil well cement pastes. 216
- Lima VN, Skadsem HJ, Beltrán-Jiménez K, et al (2023a) The effect of PVA microfiber reinforcement on the mechanical and rheological behavior of class G oil well cement pastes. *Constr Build Mater* 391:131806.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131806>
- Lima VN, Skadsem HJ, Beltrán-Jiménez K, et al (2023b) The effect of PVA microfiber reinforcement on the mechanical and rheological behavior of class G oil well cement pastes. *Constr Build Mater* 391:131806.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131806>
- Lima VN, Skadsem HJ, Beltrán-Jiménez K, et al (2022) Triaxial behavior of a stabilized and a highly porous oil well cement paste at different saturation and drainage conditions. *J Pet Sci Eng* 219:111055.  
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2022.111055>
- Liu J-C, Tan KH (2017) Fire resistance of strain hardening cementitious composite with hybrid PVA and steel fibers. *Constr Build Mater* 135:600–611
- Liu K, Xu Y, Wen Z, et al (2023) Preparation of cellulose nanofibrils and their effects on the rheological properties and compressive strength of oil-well cement paste. *Constr Build Mater* 394:132313.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132313>

- Livio S, Taleghani D, Guoqiang L, others (2018) Smart Expandable Polymer Cement Additive to Improve Zonal Isolation
- Lorenzoni R, Lima VN, Figueiredo TCSP, et al (2022) Macro and meso analysis of cement-based materials subjected to triaxial and uniaxial loading using X-ray microtomography and digital volume correlation. *Constr Build Mater* 323:126558
- Luo Y, Shan Y, Liu H, et al (2020) Influence of the Initial Stress State of the cement sheath on the Casing-cement sheath-formation System Stress Distribution. In: ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. p ARMA--2020
- Lyons W (1996) Standard handbook of petroleum and natural gas engineering. Vol. 2
- Mahmoud AA, Elkatatny S (2020) Improving class G cement carbonation resistance for applications of geologic carbon sequestration using synthetic polypropylene fiber. *J Nat Gas Sci Eng* 76:103184
- Mahmoud AA, Elkatatny S (2019) Synthetic polypropylene fiber content influence on cement strength at high-temperature conditions. In: ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. p ARMA--2019
- Martinie L, Rossi P, Roussel N (2010) Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction. *Cem Concr Res* 40:226–234
- Mason HE, Frane WL Du, Walsh SDC, et al (2013) Chemical and Mechanical Properties of Wellbore Cement Altered by CO<sub>2</sub>-Rich Brine Using a Multianalytical Approach. *Environ Sci & Technol* 47:1745–1752. <https://doi.org/10.1021/es3039906>
- Mbasha W, Masalova I, Haldenwang R, Malkin A (2015) The yield stress of cement pastes as obtained by different rheological approaches. *Appl Rheol* 25:9–19
- McElroy PD, Emadi H, Watson MC, Heinze L (2021) Hydration products and mechanical properties investigations of nanofiber additives in cement wellbore environments. In: SPE Western Regional Meeting
- Mehta PK, Monteiro PJM (2014) Concrete: microstructure, properties, and materials. McGraw-Hill Education
- Meng M, Frash L, Carey JW, et al (2022) Measurement of cement in-situ mechanical properties with consideration of poroelasticity. *SPE J* 27:2655–

2667

- Metalssi OO, Al-Mokhtar A, Turcry P (2020) A proposed modelling of coupling carbonation-porosity-moisture transfer in concrete based on mass balance equilibrium. *Constr Build Mater* 230:116997
- Mitchell MJ, Jensen OE, Cliffe KA, Maroto-Valer MM (2010) A model of carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 466:1265–1290
- Morales M, Morris W, Criado MA, et al (2003) Improving the sulfate resistance performance of API cement Class A upon appropriate slurry design. In: *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. p SPE--81000
- Murtaza M, Rahman MK, Al-Majed AA (2016) Effect of nanoclay on mechanical and rheological properties of oil well cement slurry under HPHT environment. In: *International Petroleum Technology Conference*. p D031S047R003
- Nelson EB (1990) *Well cementing*. Elsevier; *Developments in Petroleum Science*, 28
- Nelson EB, Cementing W (1990) Schlumberger educational services
- Nelson EB, Guillot D (2006) *Well cementing*. Newnes, Sugar Land, Texas, USA
- Neves AV, Lima VN, Lima IN, et al (2024) The influence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> on the triaxial behavior of Class G cement paste under elevated temperature and pressure. *Geoenergy Sci Eng* 213084
- Ngala VT, Page CL (1997) EFFECTS OF CARBONATION ON PORE STRUCTURE AND DIFFUSIONAL PROPERTIES OF HYDRATED CEMENT PASTES. *Cem Concr Res* 27:995–1007.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)
- Ochi T, Okubo S, Fukui K (2007) Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. *Cem Concr Compos* 29:448–455
- Omosebi O, Ahmed R, Shah S, Osisanya S (2015) Mechanical Integrity of Well Cement Under Geologic Carbon Sequestration Conditions. *All Days:CMTC-439562-MS*. <https://doi.org/10.7122/439562-MS>
- Omosebi O, Maheshwari H, Ahmed R, et al (2016) Degradation of well cement in HPHT acidic environment: Effects of CO<sub>2</sub> concentration and pressure. *Cem Concr Compos* 74:54–70

- Omosebi OA, Ahmed RM, Shah SN (2017a) Mechanisms of cement degradation in HPHT carbonic acid environment. In: SPE International Conference on Oilfield Chemistry
- Omosebi OA, Sharma M, Ahmed RM, et al (2017b) Cement degradation in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S environment under high pressure-high temperature conditions. In: SPE Norway Subsurface Conference? p D012S009R005
- Palou M, Živica V, Ifka T, et al (2014) Effect of hydrothermal curing on early hydration of G-Oil well cement. *J Therm Anal Calorim* 116:597–603
- Papadakis VG, Fardis MN, Vayenas CG (1992a) Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Mater Struct* 25:293 – 304. <https://doi.org/10.1007/BF02472670>
- Papadakis VG, Fardis MN, Vayenas CG (1992b) Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Mater Struct* 25:293–304
- Peng Z gang, Li C hang, Feng Q, Zheng Y (2024) Research on surface modification of polypropylene fiber and its application evaluation in oil well cement. *Constr Build Mater* 421:.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135728>
- Peng Z, Lv F, Feng Q, Zheng Y (2022) Enhancing the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S corrosion resistance of oil well cement with a modified epoxy resin. *Constr Build Mater* 326:126854. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126854>
- Peyvandi A, Taleghani AD, Soroushian P, Cammarata R (2017) The use of low-cost graphite nanomaterials to enhance zonal isolation in oil and gas wells. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition? p D031S032R006
- Pizzol VD, Mendes LM, Frezzatti L, et al (2014a) Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. *Miner Eng* 59:101–106
- Pizzol VD, Mendes LM, Savastano Jr H, et al (2014b) Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber--cement composites. *Constr Build Mater* 68:750–756
- Protasio FNM, de Avillez RR, Letichevsky S, de Andrade Silva F (2021) The use of iron ore tailings obtained from the Germano dam in the production of a sustainable concrete. *J Clean Prod* 278:123929
- Ramanathan P (2014) Mechanical, Piezoresistive and Fracture Behavior of

Various Types OF Smart Cements. 150

- Richardson IG (1999) The nature of CSH in hardened cements. *Cem Concr Res* 29:1131–1147
- Rimmelé G, Barlet-Gouédard V, Porcherie O, et al (2008) Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO<sub>2</sub>-rich fluids. *Cem Concr Res* 38:1038–1048. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2008.03.022>
- Robin JG, Stefánsson A, Ono S, et al (2020) H<sub>2</sub>S sequestration traced by sulfur isotopes at Hellisheiði geothermal system, Iceland. *Geothermics* 83:101730. <https://doi.org/10.1016/J.GEOTHERMICS.2019.101730>
- Rodrigues EC, de Andrade Silva F, de Miranda CR, et al (2017a) An appraisal of procedures to determine the flow curve of cement slurries. *J Pet Sci Eng* 159:617–623. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2017.09.053>
- Rodrigues EC, de Andrade Silva F, de Miranda CR, et al (2017b) An appraisal of procedures to determine the flow curve of cement slurries. *J Pet Sci Eng* 159:617–623. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petro.2017.09.053>
- Roque R, Kim N, Kim B, Lopp G (2009) Durability of fiber-reinforced concrete in Florida environments
- Sahmaran M, Lachemi M, Li VC (2010) Assessing Mechanical Properties and Microstructure of Fire-Damaged Engineered Cementitious Composites. *ACI Mater J* 107:
- Saji VS, Umoren SA (2020) Corrosion inhibitors in the oil and gas industry. John Wiley & Sons
- Sakai Y, Nakatani M, Takeuchi A, et al (2016) Mechanical behavior of cement paste and alterations of hydrates under high-pressure triaxial testing. *J Adv Concr Technol* 14:1–12
- Samarakoon MH, Ranjith PG, Wanniarachchi WAM (2022) Properties of well cement following carbonated brine exposure under HTHP conditions: a comparative study of alkali-activated and class G cements. *Cem Concr Compos* 126:104342
- Santos SF, Schmidt R, Almeida AEFS, et al (2015) Supercritical carbonation treatment on extruded fibre–cement reinforced with vegetable fibres. *Cem Concr Compos* 56:84–94. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.11.007>
- Šavija B, Luković M (2016) Carbonation of cement paste: Understanding,

- challenges, and opportunities. *Constr Build Mater* 117:285–301.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138>
- Schmidt T, Lothenbach B, Romer M, et al (2009) Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cem Concr Res* 39:1111–1121.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.005>
- Scrivener KL, Füllmann T, Gallucci E, et al (2004) Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cem Concr Res* 34:1541–1547
- Scrivener KL, Nonat A (2011) Hydration of cementitious materials, present and future. *Cem Concr Res* 41:651–665
- Shadravan A, Amani M (2012) HPHT 101-what every engineer or geoscientist should know about high pressure high temperature wells. In: SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition. p SPE--163376
- Simpson DA (2017) *Practical Onshore Gas Field Engineering*, 1st Editio. Gulf Professional Publishing
- Singh B, Dhiman A (2016) Evaluation of network parameters and drug release behavior of gum acacia-crosslinked-carbopol hydrogel wound dressings. *Polym Sci Ser A* 58:754–764
- Son WK, Youk JH, Lee TS, Park WH (2005) Effect of pH on electrospinning of poly (vinyl alcohol). *Mater Lett* 59:1571–1575
- Srivastava A, Ahmed R, Shah S (2019) Carbonic acid resistance of hydroxyapatite based cement. In: SPE International Conference on Oilfield Chemistry? p D012S016R002
- Standard N (2004) *Well integrity in drilling and well operations*. D-010, rev 3:
- Strednak S, Shaikh S, Butler JE, Guazzelli É (2018) Shear-induced migration and orientation of rigid fibers in an oscillatory pipe flow. *Phys Rev Fluids* 3:91301
- Suleimanov BA, Veliyev EF, Aliyev AA (2023) *Oil and gas well cementing for engineers*. John Wiley & Sons
- Sultangaliyeva F, Carré H, La Borderie C, et al (2020) Influence of flexible fibers on the yield stress of fresh cement pastes and mortars. *Cem Concr Res* 138:106221. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106221>
- Sun X, Wu Q, Zhang J, et al (2017) Rheology, curing temperature and mechanical

- performance of oil well cement: Combined effect of cellulose nanofibers and graphene nano-platelets. *Mater \& Des* 114:92–101
- Sun Y, Zhang P, Guo J, et al (2024) Rheological properties and workability of PVA fiber and nano-SiO<sub>2</sub> modified cement-based materials. *Dev Built Environ* 18:100396
- Teodoriu C, Bello O (2020) A review of cement testing apparatus and methods under CO<sub>2</sub> environment and their impact on well integrity prediction – Where do we stand? *J Pet Sci Eng* 187:106736.  
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2019.106736>
- Thiercelin M, Baumgarte C, Guillot D (1998a) A soil mechanics approach to predict cement sheath behavior. In: *SPE/ISRM rock mechanics in Petroleum engineering*. p SPE--47375
- Thiercelin MJ, Dargaud B, Baret JF, Rodriguez WJ (1998b) Cement design based on cement mechanical response. *SPE Drill \& Complet* 13:266–273
- Thong CC, Teo DCL, Ng CK (2016) Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. *Constr Build Mater* 107:172–180
- Tiong M, Gholami R, Li Y (2022) A Novel Portland Cement for CO<sub>2</sub> Sequestration by Nanoparticles. Day 3 Wed,:D032S152R003.  
<https://doi.org/10.2523/IPTC-22392-MS>
- Trindade ACC, de Avillez RR, Letichevsky S, de Andrade Silva F (2022) Influence of precursor materials on the fresh state and thermo-chemo-mechanical properties of sodium-based geopolymers. *Ceram Int* 48:19806–19817
- Ulm F-J, Lemarchand E, Heukamp FH (2003) Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales. *Eng Fract Mech* 70:871–889. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00155-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00155-8)
- Vandewalle L (2007) Postcracking behaviour of hybrid steel fiber reinforced concrete. In: *Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures-- FraMCoS*, in: *Proceedings of the 6th International Conference, Catania, Italy*. pp 17–22
- Vargas PR, Costa CM, Fonseca BS, others (2019) Rheological Characterization of Carbopol Dispersions in Water and in Water/Glycerol Solutions. *Fluids* (15):

- Varges PR, Fonseca BS, Costa CM, et al (2018) Exchange flows between yield stress materials and Newtonian oils. *J Nonnewton Fluid Mech* 261:123–135
- Vrålstad T, Saasen A, Fjær E, et al (2019) Plug \& abandonment of offshore wells: Ensuring long-term well integrity and cost-efficiency. *J Pet Sci Eng* 173:478–491
- Vrålstad T, Todorovic J, Saasen A, Godøy R (2016a) Long-term integrity of well cements at downhole conditions. In: Society of Petroleum Engineers - SPE Bergen One Day Seminar. Society of Petroleum Engineers
- Vrålstad T, Todorovic J, Saasen A, Godøy R (2016b) Long-term integrity of well cements at downhole conditions. In: SPE Norway Subsurface Conference? p D011S004R003
- Walsh SDC, Carroll SA (2013) Fracture-scale model of immiscible fluid flow. *Phys Rev E* 87:13012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.013012>
- Walsh SDC, Du Frane WL, Mason HE, Carroll SA (2013) Permeability of wellbore-cement fractures following degradation by carbonated brine. *Rock Mech Rock Eng* 46:455–464. <https://doi.org/10.1007/s00603-012-0336-9>
- Walsh SDC, Mason HE, Du Frane WL, Carroll SA (2014a) Experimental calibration of a numerical model describing the alteration of cement/caprock interfaces by carbonated brine. *Int J Greenh Gas Control* 22:176–188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.01.004>
- Walsh SDC, Mason HE, Du Frane WL, Carroll SA (2014b) Mechanical and hydraulic coupling in cement–caprock interfaces exposed to carbonated brine. *Int J Greenh Gas Control* 25:109–120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.001>
- Wang JG (1994) Sulfate attack on hardened cement paste. *Cem Concr Res* 24:735–742
- Wang L, Gu Y, Jiang L, et al (2023) Hydrated Lime--Enriched CO<sub>2</sub> Sequestration Binders Reinforced by Polyvinyl Alcohol. *J Mater Civ Eng* 35:4023184
- Wu Z, Chen Z, Liu J, Wang C (2024) An Investigation into PVA Fiber Modified with SiO<sub>2</sub> for Improving Mechanical Properties of Oil-Well Cements. *Materials (Basel)* 17:2581
- Xie SY, Shao J-F, Burlion N (2008) Experimental study of mechanical behaviour

- of cement paste under compressive stress and chemical degradation. *Cem Concr Res* 38:1416–1423
- Xu B, Yuan B, Wang Y, Zhu L (2018) H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> mixture corrosion-resistant Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-amended wellbore cement for sour gas storage and production wells. *Constr Build Mater* 188:161–169.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.08.120>
- Yang E-H, Wang S, Yang Y, Li VC (2008) Fiber-bridging constitutive law of engineered cementitious composites. *J Adv Concr Technol* 6:181–193
- Yang Y, Chen B, Chen Y, et al (2023) Effect of admixtures and PVA fiber on the mechanical properties of high strength cementitious grout. *Case Stud Constr Mater* 18:e01884. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2023.E01884>
- Yang Y, Deng Y (2018) Mechanical properties of hybrid short fibers reinforced oil well cement by polyester fiber and calcium carbonate whisker. *Constr Build Mater* 182:258–272
- Yao W, Li J, Wu K (2003) Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction. *Cem Concr Res* 33:27–30
- Yetunde S, Ogbonna J (2011) Challenges and remedy for cementing of HPHT wells in Nigerian operation. In: SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. p SPE--150751
- Yin Y, Zhang L, Mei K, et al (2024) Experimental investigation on H<sub>2</sub>S-induced oilwell cement degradation under high-temperature conditions for geothermal applications. *Geothermics* 121:103023.  
<https://doi.org/10.1016/J.GEOTHERMICS.2024.103023>
- Youssef AS, Mahmoud AA, Elkatatny S (2024) Review of Remedial Cementing: Factors, Design Considerations, and Case Studies. In: ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. p D022S020R018
- Yu J, Chen Y, Leung CKY (2018) Micromechanical modeling of crack-bridging relations of hybrid-fiber Strain-Hardening Cementitious Composites considering interaction between different fibers. *Constr Build Mater* 182:629–636
- Yurtdas I, Xie SY, Burlion N, et al (2011) Influence of chemical degradation on mechanical behavior of a petroleum cement paste. *Cem Concr Res* 41:412–421. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2011.01.008>
- Yurtdas I, Xie SY, Burlion N, et al (2021) Time-dependent behaviour of an oil-

- well cement paste subjected to leaching under temperature. *Eur J Environ Civ Eng* 25:1962–1976
- Zeng D, Cao M, Ming X (2021) Characterization of mechanical behavior and mechanism of hybrid fiber reinforced cementitious composites after exposure to high temperatures. *Mater Struct* 54:1–11
- Zeng Y, Liu R, Li X, et al (2019) Cement sheath sealing integrity evaluation under cyclic loading using large-scale sealing evaluation equipment for complex subsurface settings. *J Pet Sci Eng* 176:811–820.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.014>
- Zhang C, Cai J, Xu H, et al (2020a) Mechanical properties and mechanism of wollastonite fibers reinforced oil well cement. *Constr Build Mater* 260:120461. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.120461>
- Zhang C, Cai J, Xu H, et al (2020b) Mechanical properties and mechanism of wollastonite fibers reinforced oil well cement. *Constr Build Mater* 260:120461
- Zhang D, Shao Y (2016) Early age carbonation curing for precast reinforced concretes. *Constr Build Mater* 113:134–143.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.03.048>
- Zhang JF, Yang JL, Liu K, et al (2014) Carbon dioxide corrosion and corrosion prevention of oil well cement paste matrix in deep wells. *Appl Mech Mater* 692:433–438
- Zhang L, Dzombak DA, Nakles D V, et al (2013) Reactive Transport Modeling of Interactions between Acid Gas (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S) and Pozzolan-Amended Wellbore Cement under Geologic Carbon Sequestration Conditions. *Energy & Fuels* 27:6921–6937. <https://doi.org/10.1021/ef401749x>
- Zhang P, Feng Z, Yuan W, et al (2024) Effect of PVA fiber on properties of geopolymer composites: A comprehensive review. *J Mater Res Technol* 29:4086–4101. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2024.02.151>
- Zhang P, Wei S, Wu J, et al (2022a) Investigation of mechanical properties of PVA fiber-reinforced cementitious composites under the coupling effect of wet-thermal and chloride salt environment. *Case Stud Constr Mater* 17:e01325. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01325>
- Zhang P, Yuan P, Guan J, Guo J (2022b) Fracture behavior of multi-scale nano-SiO<sub>2</sub> and polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites under

- the complex environments. *Theor Appl Fract Mech* 122:103584.  
<https://doi.org/10.1016/J.TAFMEC.2022.103584>
- Zhang W, Eckert A (2018) Numerical investigation of the influence of cement failure to micro-annuli generation. In: *ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. p ARMA--2018
- Zhang W, Zhang Y, Liu B (2021) Hybrid effect of basalt fiber and carbon fiber on the mechanical properties and microstructure of oil well cement. *Constr Build Mater* 286:122696
- Zhang Y, Xu M, Song J, et al (2022c) Study on the corrosion change law and prediction model of cement stone in oil wells with CO<sub>2</sub> corrosion in ultra-high-temperature acid gas wells. *Constr Build Mater* 323:125879.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125879>
- Zhu C, Zhang J, Peng J, et al (2018) Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with PVA and PP fibers. *Constr Build Mater* 163:695–705.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.168>
- Zhu J, Wei J, Yu Q, et al (2020) Hybrid effect of wollastonite fiber and carbon fiber on the mechanical properties of oil well cement pastes. *Adv Mater Sci Eng* 2020:1–9