

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO POR MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X DA CARBONATAÇÃO DE CIMENTO PETROLÍFERO SUBMETIDO A CONDIÇÕES REAIS DE POÇO

AUTORES:

Antonio Leonardo Viana¹, Luiz Henrique da Silva Gasparotto², Ana Cecília Vieira da Nobrega³, Bruno Leonardo de Sena Costa¹, Willame Gomes da Silva Batista¹, Rodrigo Cesar Santiago⁴, Miguel Angelo Fonseca de Souza¹, Pedro Tupã Pandava Aum⁵, Juliana Henriques Pereira dos Santos⁶, Julio Cezar de Oliveira Freitas^{*1}

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; ²Instituto de Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul; ³Departamento de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio

Grande do Norte; ⁴Departamento de Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; ⁵Faculdade de Engenharia, Campus de Salinópolis, Universidade Federal do Pará; ⁶Repsol Sinopec Brasil.

ESTUDO POR MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X DA CARBONATAÇÃO DE CIMENTO PETROLÍFERO SUBMETIDO A CONDIÇÕES REAIS DE POÇO

Resumo

O cimento Portland é amplamente empregado na cimentação de poços de petróleo para selar zonas permeáveis ou mesmo um único intervalo permeável. Isso é feito com o intuito de evitar a comunicação entre os fluidos da formação (como gás e água) localizados atrás do revestimento, enquanto também oferecem suporte à coluna de revestimento. Um cenário bastante desafiador neste contexto é a presença de CO₂ no poço, uma vez que em meio aquoso e, em contato com os produtos hidratados do cimento, provoca a deterioração da matriz cimentícia por meio da carbonatação de diferentes fases nela presentes. Desta forma, torna-se imprescindível a determinação do comportamento de pastas cimentícias em cenários agressivos com altas concentração e pressão de CO₂. No presente trabalho, estudou-se, via microtomografia de raios-X (micro-CT), o comportamento pastas de cimento Portland em contato com CO₂ supercrítico por 14 e 28 dias. Corpos de prova (CP) de densidade 15,8 lb/gal (1,89 g/cm³) foram produzidos com cimento Portland classe G e curados por 7 dias. Os CP foram então inseridos em autoclave e submetidos ao ataque por CO₂ sob 1500 psi e temperatura de 65 oC por 14 e 28 dias. Notou-se que, independentemente do tempo de exposição ao CO₂, a carbonatação avançou heterogeneamente da borda para o centro dos CPs. Com percentuais de carbonatação de 77% e 83% para os tempos de 14 e 28 dias, respectivamente, observou-se que o ataque ocorreu majoritariamente no primeiro momento e progrediu apenas marginalmente no segundo. Esse fenômeno é explicado pela formação inicial de carbonato de cálcio, que preenche os poros da matriz cimentícia dificultando a percolação do CO₂. Os próximos passos consistem em estudar pastas cimentícias expostas ao CO₂ por tempos mais longos e a elas adicionar diferentes aditivos com o intuito de se inibir a carbonatação extensiva.

Palavras-chave: cimento Portland, CO₂, carbonatação, microtomografia.

Abstract

Portland cement is widely used in the cementing of oil wells to seal permeable zones or even a single permeable interval. This is done to prevent the communication between formation fluids (such as gas and water) located behind the casing while also providing support to the casing column. A particularly challenging scenario in this context is the presence of CO₂ in the well, as it can cause deterioration of the cement matrix through the carbonation of different phases. Therefore, it is essential to determine the behaviour of cement pastes in aggressive scenarios with high concentrations of CO₂. In the present study, the behaviour of Portland cement slurries in contact with supercritical CO₂ was studied using X-ray microtomography (micro-CT) over 14 and 28 days. Specimens with a density of 15.8 lb/gal (1.89 g/cm³) were produced using class G Portland cement and cured for 7 days. The specimens were then placed in an autoclave and subjected to CO₂ attack under 1500 psi and a temperature of 65 °C for 14 and 28 days. It was observed that, regardless of the exposure time to CO₂, carbonation progressed heterogeneously from the edge to the center of the specimens. With carbonation percentages of 77% and 83% for the 14 and 28-day periods, respectively, it was noted that the attack occurred mainly in the initial phase and progressed only marginally in the latter. This phenomenon is explained by the initial formation of calcium carbonate, which fills the pores of the cement matrix,

hindering further CO₂ penetration. The next steps involve studying cement pastes exposed to CO₂ for longer periods and adding different additives to inhibit extensive carbonation.

Keywords: Portland cement, CO₂, carbonation, microtomography.

Introdução

A cimentação de poços de petróleo desempenha um papel crucial na indústria de petróleo e gás, sendo fundamental para garantir a integridade estrutural e a segurança dos poços. O cimento Portland é amplamente utilizado nesse contexto devido às suas propriedades mecânicas e custo-benefício. Sua principal função é selar zonas permeáveis e oferecer suporte à coluna de revestimento, evitando a comunicação indesejada entre fluidos da formação, como gás e água, que se encontram atrás do revestimento (Nelson & Guillot, 2006). Entretanto, a presença de CO₂ nos poços de petróleo representa um desafio significativo para a durabilidade das pastas cimentícias. Em condições aquosas, o CO₂ pode reagir com os produtos hidratados do cimento Portland, como o hidróxido de cálcio, por meio de um processo conhecido como carbonatação. Essa reação resulta na formação de carbonato de cálcio, que pode fragilizar a matriz cimentícia e comprometer sua eficácia (Kutchko et al., 2007). A deterioração da matriz cimentícia em ambientes ricos em CO₂ é um problema crítico, especialmente em cenários de captura e armazenamento geológico de carbono, onde o CO₂ é injetado em formações subterrâneas para mitigação de mudanças climáticas (Bachu, 2008). Portanto, torna-se imprescindível investigar o comportamento das pastas cimentícias em condições agressivas de alta concentração e pressão de CO₂ para garantir a longevidade e segurança das operações de cimentação.

A microtomografia computadorizada (micro-CT) é uma tecnologia de imagem, não-destrutiva, que tem se mostrado extremamente valiosa no estudo da integridade do cimento, especialmente em contextos desafiadores como a cimentação de poços de petróleo em ambientes ricos em CO₂ (Ioannou, 2020). Essa técnica permite a obtenção de imagens tridimensionais de alta resolução da microestrutura interna dos materiais cimentícios, oferecendo insights detalhados sobre a sua composição e possíveis mecanismos de deterioração (Zhang, 2021). No presente trabalho, estudou-se, micro-CT, o comportamento pastas de cimento Portland em contato com CO₂ supercrítico por 14 e 28 dias.

Metodologia

Os corpos de prova (CP) foram produzidos utilizando cimento Portland classe G. A densidade das misturas foi ajustada para 15,8 lb/gal (1,89 g/cm³), conforme especificações padrão da indústria para garantir a compatibilidade e a integridade estrutural em aplicações de poços. A mistura foi realizada em um misturador de alta velocidade para assegurar a homogeneidade, evitando a formação de grumos e garantindo uma pasta uniforme. A pasta de cimento foi vertida em moldes padronizados cilíndricos, com diâmetros e alturas especificados conforme normas técnicas pertinentes. Os moldes foram vibrados suavemente para remover bolhas de ar, garantindo a compactação adequada do material. Os CPs foram, então, curado por 7 dias em câmara úmida com temperatura e umidade controladas. Posteriormente, os CP foram inseridos em autoclave e submetidos ao ataque por CO₂ sob 1500 psi e temperatura de 65 °C por 14 e 28 dias. Imagens de micro-CT foram obtidas em um tomógrafo da Phoenix V-Tomex-s/GE sob

tensão, corrente, tempo de exposição e resolução de 90 kV, 80 μ A, 200 ms e 7 μ m, respectivamente. Para reconstrução e tratamento de imagens utilizaram-se os softwares Datos|x, VGStudio Max 3.3 e Avizo.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta os resultados de micro-CT obtidos para CPs carbonatados por 14 dias. Qualitativamente, observa-se nos cortes transversal e longitudinal (Figs. 1A e 1B, respectivamente) que uma porção significativa da matriz cimentícia foi carbonatada. Essa análise qualitativa inicial é sustentada por variações locais na densidade do CP (Scrivener, 2016), onde áreas em tons de cinza claro e escuro referem-se às regiões carbonatada e preservada, respectivamente. O resultado do tratamento da imagem 1B (Fig. 1C) demonstra três regiões distintas: i) em azul, relativa aos poros da matriz (possivelmente decorrentes do aprisionamento de bolhas de ar na matriz), ii) em vermelho, concernente à porção intacta do cimento e iii) em branco, referente ao volume afetado pela carbonatação. Para 14 dias de carbonatação, calculou-se que 70 % da matriz foi afetada pelo CO₂.

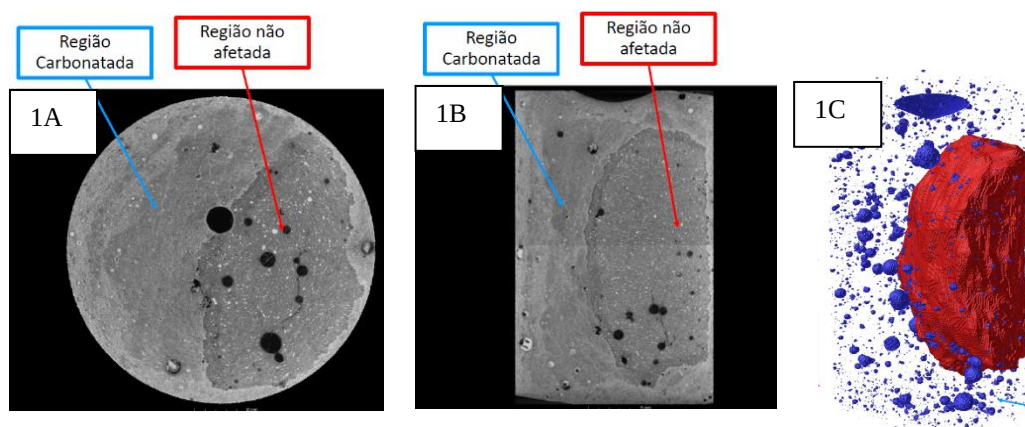


Figura 1 - (A) Seção transversão e (B) seção longitudinal obtidas por micro-CT de CP carbonatado por 14 dias. (C) Resultado do tratamento da figura (B) para estimativa do percentual de carbonatação.

Nas Figs. 2A e 2B observam-se cortes transversal e longitudinal obtidos por micro-CT de CP carbonatado por 28 dias. Uma inspeção qualitativa inicial demonstra um avanço da carbonatação em comparação ao CP atacado por CO₂ durante 14 dias. Similarmente à descrição da Fig. 1C, na Fig. 2C observam-se poros (áreas azuis), cimento intacto (região vermelha) e porção carbonatada (região branca), cuja análise quantitativa revelou 83% de carbonatação.

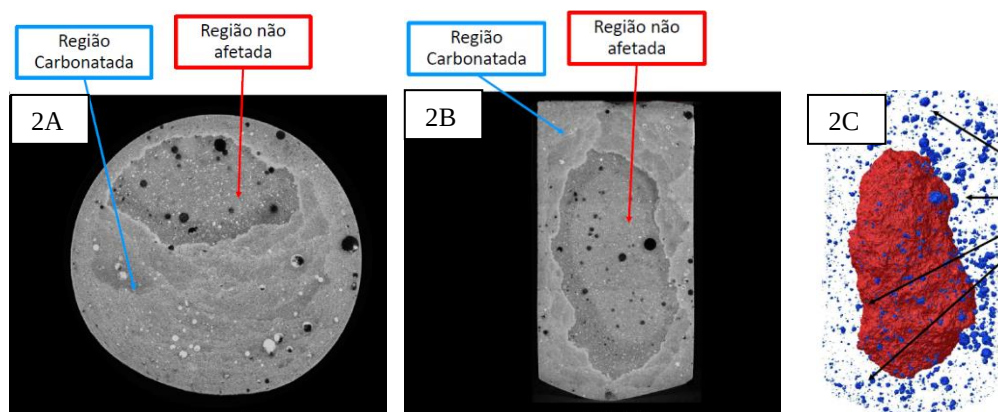


Figura 2 - (A) Seção transversão e (B) seção longitudinal obtidas por micro-CT de CP carbonatado por 28 dias. (C) Resultado do tratamento da figura (B) para estimativa do percentual de carbonatação.

O CO₂ presente em ambientes aquosos ou gasosos pode difundir-se através dos poros do cimento e reagir com o hidróxido de cálcio, um dos principais produtos de hidratação (Li, 2020). A reação pode ser representada pela seguinte equação química: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. O carbonato de cálcio, que é menos solúvel e mais volumoso que o hidróxido de cálcio original, pode inicialmente preencher os poros e fissuras, potencialmente aumentando a densidade aparente e a resistência mecânica e química do material (Jiang, 2020). A formação inicial de carbonato de cálcio explica porque a carbonatação ocorre predominantemente nos primeiros 14 dias e apenas marginalmente aos 28. No entanto, a longo prazo, a carbonatação pode levar à fragilização da matriz cimentícia devido à redução do pH e à decomposição de outras fases hidratadas, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Os próximos passos consistem em estudar pastas cimentícias expostas ao CO₂ por tempos mais longos e a elas adicionar diferentes aditivos com o intuito de se inibir a carbonatação extensiva.

Conclusões

O presente estudo demonstrou a versatilidade da micro-CT na análise de cimento sob condições de poço. Observou-se que a carbonatação ocorre majoritariamente durante os primeiros 14 dias, progredindo marginalmente nos 14 dias seguintes. Conclui-se que cimento não aditivado é extremamente suscetível ao ataque por CO₂. Trabalhos futuros deverão investigar estratégias químicas e físicas de contenção da carbonatação em cenários de poços de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Repsol Sinopec Brasil pelo auxílio financeiro que subsidiou o presente estudo.

Referências Bibliográficas

BACHU, S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, n. 2, p. 254-273, 2008.

IOANNOU, S. et al. Microstructural analysis of cement-based materials using X-ray micro-computed tomography. *Cement and Concrete Research*, v. 133, p. 106067, 2020.

JIANG, C.; WANG, X.; WANG, P. Influence of carbonation on mechanical properties of concrete with different binders. *Materials and Structures*, v. 53, n. 2, 2020.

KUTCHKO, B. G.; STRAZISAR, B. R.; LOWRY, G. V.; DZOMBAK, D. A.; THAULOW, N. Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 13, p. 4787-4792, 2007.

LI, Q.; XU, S.; LIU, J. Effects of carbonation on microstructure and transport properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 232, 2020.

NELSON, E. B.; GUILLOT, D. *Well cementing*. Schlumberger, 2006.

SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. Boca Raton: CRC Press, 2016.

ZHANG, Y. et al. Application of X-ray micro-computed tomography in cement-based materials: A review. *Construction and Building Materials*, v. 273, p. 121745, 2021.