

Efeito do dióxido de carbono supercrítico em pastas de cimento contendo catalisador residual de FCC

Effect of supercritical carbon dioxide on cement pastes containing waste FCC catalyst

Cleice Lins Machado¹, Lucas Ribeiro de Sousa¹,
Jefferson Santos da Silva¹, Heloysa Martins Carvalho Andrade²
Jardel Pereira Gonçalves¹

¹ Escola Politécnica, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novis, 02, Campus da Federação, CEP: 40210-630, Salvador, Bahia, Brasil.

² Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, CEP: 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.

e-mail: jardelpg@ufba.br

RESUMO

O catalisador residual (CR), oriundo do Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) em refinarias de petróleo, tem sido estudado como pozolana em materiais cimentícios para avaliação do desenvolvimento de propriedades mecânicas e durabilidade. Contudo, estudos sobre a degradação destes materiais com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) são recentes. Este artigo avalia a degradação de pastas endurecidas com substituição da massa do cimento por CR (0%, 15% e 30% de CR) expostas durante 7 h ao scCO₂, na condição de temperatura e pressão estimada para 760 m de profundidade (53,55 °C/12,41 MPa). A densidade das pastas foi fixada em 1,89 g/cm³ e tempo de cura de 28 dias. A formulação das pastas e condição supercrítica visou simular a aplicação na estrutura de um poço *onshore* no nordeste do Brasil, considerando que o contato com scCO₂ aconteça após ao enrijecimento das pastas. A microestrutura foi avaliada por Difractometria de Raios-X (DRX) e Análises Térmicas (TG/DTG e DTA), a rigidez mensurada por dureza superficial Rockwell (HR15T) e áreas carbonatadas calculadas após aspersão da solução indicadora de pH. As pastas com CR possuíram dureza superficial reduzida e maior teor de água livre, indicando maior porosidade em relação a pastas contendo somente cimento. As reações pozolânicas do CR causaram redução parcial do teor de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] e formação de compostos cimentícios [C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t)]. Após a exposição ao scCO₂, as pastas com CR possuíram área/profundidade de carbonatação maiores em relação à pasta 0% CR. A formação do CaCO₃ acarretou acréscimo da dureza superficial principalmente nas pastas com CR. Devido as reações com scCO₂, as pastas contendo CR tiveram compostos cimentícios parcialmente descalcificados, contudo, permanecendo com teores equivalentes ou superiores aos encontrados na pasta 0% CR cuja carbonatação causou redução parcial do Ca(OH)₂.

Palavras-chave: Catalisador Residual, FCC, Dióxido de carbono supercrítico, Pasta de cimento.

ABSTRACT

The residual catalyst (CR) from Fluid Catalytic Cracking (FCC) in petroleum refineries has been studied as pozzolan in cementitious materials to evaluate the development of mechanical properties and durability. However, studies on the degradation of these materials with supercritical carbon dioxide (scCO₂) are recent. This article evaluates the degradation of hardened pastes with replacement of cement mass by CR (0%, 15% and 30% CR) exposed for 7 h to scCO₂, in the temperature and pressure condition estimated at 760 m depth (53,55 °C / 12,41 MPa). The density of the slurries was set at 1.89 g/cm³ and curing time of 28 days. The formulation of the slurries and supercritical condition aimed to simulate the application in the structure of an onshore well in the northeast of Brazil, considering that the contact with scCO₂ happens after the hardening of the slurries. The microstructure was evaluated by X-ray diffraction (XRD) and Thermal Analysis (TG /

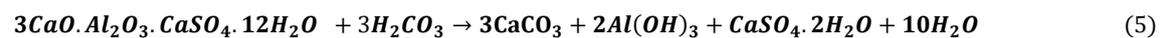
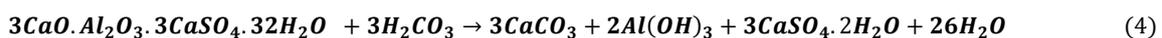
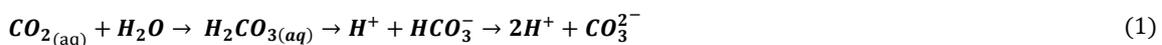
DTG and DTA), hardness measured by Rockwell surface hardness (HR15T) and carbonated areas calculated after the pH indicator solution was sprayed. The slurries containing CR had reduced surface hardness and higher free water content, indicating a higher porosity in relation to pure cement slurries. The pozzolanic reactions of CR caused partial reduction of calcium hydroxide [Ca(OH)₂] content and formation of cementitious compounds [C-S-H, C-A-S-H, C-A-H and Af(t)]. After exposure to scCO₂, the pastes with CR had a larger area/depth of carbonation than the 0% CR paste. The formation of CaCO₃ resulted in an increase in surface hardness mainly in the pastes with CR. Due to the reactions with scCO₂, the CR-containing pastes had partially decalcified cementitious compounds but remained equivalent to or higher than those found in the 0% CR paste whose carbonation caused a partial reduction of Ca(OH)₂.

Keywords: Residual Catalysts, FCC, Supercritical carbon dioxide, Cement paste.

1. INTRODUÇÃO

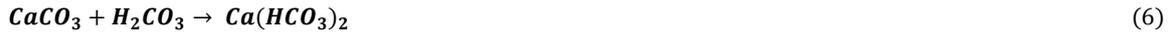
Os materiais constituídos de cimento Portland são utilizados em ambientes com diversas classes de agressividade. O concreto pode ser aplicado tanto em construções convencionais quanto na imobilização de resíduos ou na criação de barreira contra elementos radioativos [1]. Além do concreto, as pastas cimentícias podem ser destinadas à cimentação de poços de petróleo em altas profundidades [2]. Na maioria dos ambientes onde se encontra o material cimentício está presente o dióxido de carbono (CO₂). Os compostos hidratados do cimento Portland podem sofrer degradação/alteração ao contato com o CO₂, cujo fenômeno é conhecido como carbonatação [3].

O mecanismo de ação da carbonatação tem início na difusão do CO₂ em poros do material cimentício, encontrando a água intersticial oriunda da umidade relativa do ar ou de infiltração de água de chuvas ou subterrâneas. A água promove a solvatação do CO₂ que libera o ácido carbônico e espécies iônicas conforme a Equação 1 [4,5]. Consequentemente, o pH da solução porosa torna-se ácido causando desequilíbrio iônico que tende a ser normalizado com a liberação do Ca⁺² dos componentes hidratados do cimento Portland. A carbonatação torna-se efetiva quanto o ácido carbônico reage com componentes predominantes na pasta cimentícia: o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o trissulfatoaluminato de cálcio hidratado [Af(t)- 3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O] e o monossulfatoaluminato de cálcio hidratado (3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O) conforme, respectivamente, as Equações 2-5 [5, 6, 7, 8]



Em momentos iniciais a reação do ácido carbônico é cineticamente favorecida com o hidróxido de cálcio (Equação 2). À medida que o teor de Ca(OH)₂ é esgotado, o ácido carbônico reage com o C-S-H e o Af(t,m) (Equações 3-5). Durante a carbonatação, os grãos anidros do cimento podem hidratar, formando novos compostos hidratados que são posteriormente carbonatados [9, 10, 11, 12, 13]. As reações de carbonatação (Equações 2-5) resultam na liberação da água, calor e na precipitação carbonato de cálcio em poros principalmente com morfologia associada a calcita [11]. O volume molar da calcita, com estrutura trigonal, é 17% maior que o volume molar do hidróxido de cálcio, com isso os espaços vazios na microestrutura da pasta são preenchidos, aumentando a densidade da pasta e tende a reduzir a taxa de difusão do CO₂ nos poros da pasta cimentícia [11]. Neste estágio, a pasta carbonatada caracteriza-se por incremento na dureza e resistência mecânica [13].

Ao passo que o teor de cálcio se torna escasso nas fases hidratadas do cimento, o ácido carbônico reage com o carbonato de cálcio (Equação 6) [4], formando o bicarbonato de cálcio [Ca(HCO₃)₂]. Este composto é solúvel e tende a lixiviar da pasta, resultando em espaços vazios na microestrutura da pasta que facilitam a difusão de fluidos corrosivos e o avanço da degradação às camadas centrais do material [5, 12, 14]. O aumento da porosidade e permeabilidade da pasta origina-se principalmente da descalcificação do C-S-H cujo volume molar é superior ao do carbonato de cálcio precipitado e devido à possível liberação de sílica amorfa (SiO_xOH_x) da matriz do cimento [5].



No estágio final da carbonatação, a microestrutura da pasta de cimento é composta basicamente por gel de sílica (SiO_xOH_x) contendo mais espaços vazios e, conseqüentemente, com menor capacidade mecânica do que o C-S-H que lhe deu origem [5, 11]. A pasta cimentícia no estágio de bicarbonatação eleva riscos de surgimento de fissuras em detrimento da capacidade confinante à fluidos [5, 11]. Na condição atmosférica o estágio avançado da carbonatação normalmente acontece em longos períodos. Contudo, a degradação das pastas pode variar com parâmetros tais como concentrações elevadas do CO_2 , maiores pressões parciais, umidade relativa entre 50-70%, temperaturas em torno de 60 °C ou em contato com dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) [4].

No caso da carbonatação em condição supercrítica, as reações ocorrem sob influência da temperatura e pressão acima do ponto crítico do dióxido de carbono (31,1 °C/7,28 MPa). O dióxido de carbono em estado supercrítico exibe densidade similar à da água, porém exibe baixa tensão superficial, o que lhe confere facilidade de ingresso em microporos de pastas cimentícias [15]. Além disso, a solubilidade do scCO_2 é elevada com a pressão, então maiores concentrações de ácido carbônico são formadas na solução porosa que tornam o pH ácido, com valores próximos a 2,9 [10]. Contudo, a solubilidade do CO_2 pode ser diminuída por conteúdo de sais ou álcalis dissolvidos na solução porosa [10].

As pastas para cimentação de poços de petróleo são comumente testadas quanto a resistência ao scCO_2 em reatores preenchidos parcialmente com salmoura (água com sais dissolvidos) e scCO_2 úmido [15]. Em ambientes profundos, com o avanço da profundidade, a temperatura e pressão aumentam conforme o gradiente geotérmico, além da possibilidade de haver sais, água e dióxido de carbono nas formações rochosas [2, 16, 17]. A exposição da pasta ao scCO_2 pode acontecer no momento da cimentação, com a pasta fluida, quando atinge reservatórios geológicos naturais do CO_2 [18, 19]. De outro modo, a pasta de cimento endurecida pode entrar em contato com o scCO_2 injetado com finalidade de armazenamento em campos de petróleo esgotados (*Carbon Capture & Storage* - CCS) ou com a finalidade de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* -EOR) [18, 19].

No caso de poços de petróleo, o confinamento é parâmetro fundamental para o sucesso do armazenamento subterrâneo de CO_2 ou outros fluidos contidos em formações geológicas. A capacidade confinante de um poço é limitada não somente por rachaduras/fraturas da formação rochosa em torno do poço, mas também pela possibilidade de falhas oriundas da alteração/degradação do cimento exposto a scCO_2 [18]. A durabilidade de pastas cimentícias expostas ao scCO_2 envolve, entre as alternativas, a mistura do cimento com materiais com função pozolânica. A capacidade pozolânica do material consiste na reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado durante a hidratação do cimento, formando compostos cimentícios tais como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o silico aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H). Devido a isso, os materiais pozolânicos podem causar o preenchimento de espaços vazios na microestrutura da pasta pelos compostos cimentícios produzidos, além de reduzir a concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que é suscetível a degradação química, conferindo durabilidade às pastas [3].

Várias pesquisas surgiram para investigar a degradação de pastas produzidas parcialmente com materiais pozolânicos em contato com scCO_2 . ONAN [20] descobriu que pastas cimentícias contendo pozolanas, com teor elevado de sílica, têm menor susceptibilidade na lixiviação do cálcio e a permeabilidade é mantida baixa por tempos mais longos e concluiu que a pasta contendo maior teor de pozolana tem diminuição na densidade no estado fluído, sendo recomendável em formações com baixa pressão de fratura. SANTRA *et al.* [12] testaram pastas de cimento com sílica escura e cinza volante que, após exposição ao scCO_2 , mostraram maiores áreas carbonatadas, contudo mantendo concentrações de compostos cimentícios tais como o C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. BRANDL *et al.* [21] verificaram que pastas produzidas com pozolana tiveram acréscimo na resistência à tração, redução do módulo elástico e do coeficiente de Poisson após 6 meses de exposição ao scCO_2 .

Entre os materiais pozolânicos, encontram-se os resíduos industriais a exemplo do Catalisador Residual (CR) do Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) gerado na indústria petroquímica. A composição rica em sílica e alumina deste resíduo incentivou a aplicação em materiais cimentícios que comprovaram a atividade pozolânica, à partir do consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e formação do C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e AF(t), bem como a aceleração na hidratação do cimento Portland [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. A geração do catalisador residual está associada a alta demanda pelo processo de FCC que promove o refino de hidrocarbonetos com longas cadeias, convertendo-os em gasolina ou outros produtos de maior valor econômico, cujo processo demanda menor dispêndio energético [22]. A utilização deste resíduo em materiais cimentícios tem importância por amenizar problemas associados à crescente geração e ao acúmulo do catalisador residual em aterros industriais.

Os materiais cimentícios contendo catalisador residual tem despertado interesse dos pesquisadores para utilização em ambientes mais agressivos. Pesquisas demonstraram que estes materiais possuíam resistência a carbonatação em processos naturais e acelerados, a ação de íons cloretos e sulfatos, assim como a ciclos gelo e degelo [6, 22, 31]. Contudo, a investigação sobre a degradação de matrizes cimentícias contendo o CR expostas ao dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) é recente.

A pesquisa de SILVA *et al.* [32] avaliou pastas com substituição à massa do cimento Portland Classe G nos teores de 0%, 15% e 30% por Catalisador Residual ou Catalisador de Equilíbrio (Ecat) em reator preenchido com scCO₂, durante 7 horas, com as seguintes condições de temperatura e pressão: 42 °C/14 MPa; 78 °C/14 MPa; 78 °C/26 MPa. Segundo estes pesquisadores, a pasta contendo 15% de Ecat produziu menos carbonato de cálcio e manteve o C-S-H, principalmente na condição de maior pressão. Além disso, constataram diferentes efeitos da degradação nas pastas constituídas somente com cimento daquelas que possuíam Ecat de acordo com a condição de temperatura e pressão do scCO₂.

Sabendo-se que a pasta de cimento sofre deterioração variável quando exposta à diferentes condições de pressão e temperatura do scCO₂ e a depender da composição dos materiais (cimento, pozolana, adições minerais, por exemplo) utilizados para produzi-la [12, 13, 14,15, 18, 19, 20, 21, 32]. Verifica-se que além de serem escassos os estudos sobre pastas contendo o catalisador residual expostas ao scCO₂, houve a avaliação de condições de pressão e temperatura do scCO₂ sem a correlação com situações reais [32]. Então, para viabilizar o uso do catalisador residual torna-se necessário investigar um cenário mais realístico de exposição. O objetivo deste artigo é avaliar a deterioração de pastas endurecidas contendo catalisador residual como substituto parcial do cimento expostas ao scCO₂ em uma condição de temperatura e pressão de regiões profundas, a exemplo, de um poço de petróleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Na produção das pastas foram utilizados o Cimento Portland Especial para Poços de Petróleo (CPP), em conformidade com a NBR 9831 [33] e o Catalisador Residual (CR), sem tratamentos, com massa específica de 3,205 kg/m³ e 2,801 kg/m³, respectivamente. A hidratação das pastas foi feita com água destilada. As composições químicas dos materiais são apresentadas na Tabela 1. A Figura 1 apresenta as curvas obtidas nas análises térmicas (TG/DTG e DTA) dos materiais.

Tabela 1: Composição química do Cimento para Poços de Petróleo (CPP) e do Catalisador Residual (CR)

Determ.	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	NiO	La ₂ O ₃	Out.	P.F.
CPP (%)	63,65	20,26	3,99	4,18	3,53	2,85	0,88	0,24	0,28	-	-	0,09	0,50
CR (%)	-	44,88	1,24	0,02	44,69	0,01	0,15	2,02	0,47	0,60	2,52	0,95	2,45

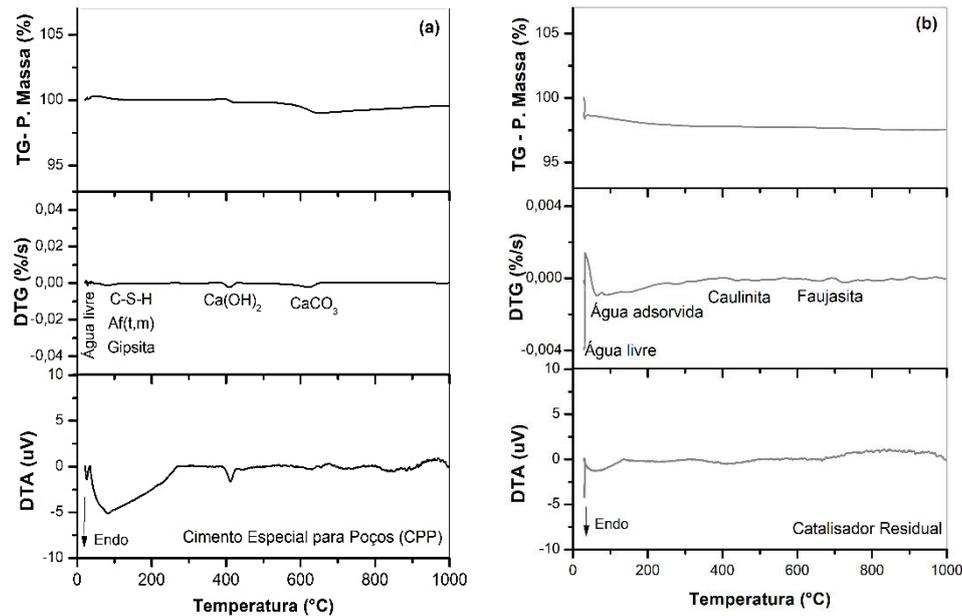


Figura 1: Análises térmicas (TG/DTG e DTA) do Cimento Especial para Poços de Petróleo (CPP) (a) e do Catalisador Residual (b).

O Cimento Especial para Poços de Petróleo (CPP) tem 92,08% da sua composição formada pelos seguintes óxidos: CaO, SiO₂, Fe₂O₃ e SO₃ (Tabela 1) e a perda ao fogo de 0,50%, portanto inferior a máxima (2,00%) requerida pela NBR 9831 [33]. A curva DTA do cimento [Figura 1 (a)] mostra picos relacionado aos eventos endotérmicos: em 35 °C devido à evaporação da água livre, entre 35-250 °C, associado a desidratação de compostos hidratados [C-S-H e Af(t,m)] e a gipsita (CaSO₄.2H₂O), entre 380-500 °C, pela desidroxilação do Ca(OH)₂ e, entre 500-700 °C, relacionado à decomposição do carbonato de cálcio [34]. A perda de massa do cimento foi até 500°C foi de aproximadamente 0,25%, sendo oriunda, principalmente, da água livre absorvida da umidade do ar e pela desidratação de compostos hidratados (C-S-H, AF(t,m) e Ca(OH)₂). Enquanto pico do carbonato de cálcio surge da carbonatação do Ca(OH)₂ com CO₂ presente na atmosfera (Equação 2).

No difratograma do cimento e do CR encontram-se na Figura 2. A quantificação por *Rietveld* para o cimento CPP encontra-se na Tabela 2.

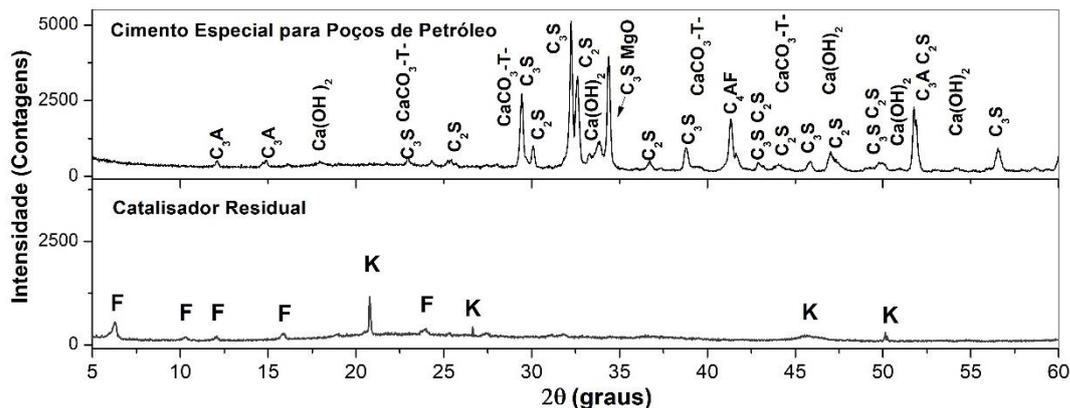


Figura 2: Difratogramas do Cimento Especial para Poços de Petróleo (CPP) [Fichas cristalográficas: C₃S (ICSD# 94742), C₂S (C₂S- α ICSD#81097 C₂S- β ICSD# 81096, C₂S- γ ICSD# 81095), C₄AF (ICSD# 27112), C₃A (ICSD# 1841), MgO (ICSD# 31051), Ca(OH)₂ (ICSD# 34241), CaO (ICSD# 60704), CaCO₃-T- com estrutura trigonal (ICSD# 20179) e Gipsita (CaSO₄.2H₂O) (ICSD# 2057)] e do Catalisador Residual (CR) [Fichas cristalográficas- Faujasita (F) [Al_{60,352}Si₁₃₉O_{371,52}H_{5,984}] (ICSD# 024870) e a Caulinita (K) [Al₂Si₂O₅(OH)₄] (ICSD# 063315)].

Tabela 2: Quantificação de fases cristalinas do CPP por *Rietveld* e limites normativos NBR 9831.

CPP	C ₃ S	C ₂ S- α	C ₂ S- β	C ₂ S- γ	C ₃ A	C ₄ AF	Gipsita	Ca(OH) ₂	CaO	MgO	CaCO ₃	R	GOF
(%)	67,83	4,80	7,42	1,83	2,19	10,81	1,00	1,17	0,20	1,60	1,15		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	11,52	2,36
	3,80	0,35	0,53	0,23	0,21	0,61	0,16	0,12	0,00	0,14	0,17		
Limites de composição química (%)													
NBR9831	C ₃ S-	min.50 e máx. 60				C ₃ A	máx.	7,0	C ₄ AF+2.(C ₃ A)			máx.	24

No difratograma de raios-X do cimento (Figura 2) foram identificadas as fases: silicato tricálcico - C₃S (Ca₃SiO₅), silicato dicálcico - C₂S (Ca₂SiO₄), com estruturas α -C₂S, β -C₂S e γ -C₂S [3], aluminato tricálcico - C₃A (Ca₃Al₂O₆), ferroaluminato tetracálcico - C₄AF (Ca₂AlFeO₅), gipsita (CaSO₄.2H₂O), óxido de magnésio MgO e óxido de cálcio - CaO. As fases CaCO₃ e Ca(OH)₂ também foram identificadas nos difratogramas de raios-X do cimento, corroborando com as análises térmicas [Figura 1 (a)]. O teor de C₃S no CPP foi de 67,83%, sendo superior ao máximo de 60% requerido pela norma [33]. O teor de C₂S com estruturas polimorfas corresponderam à 14,05% do cimento. As fases de silicato de cálcio, ao hidratar, formam principalmente o C-S-H responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica da pasta [3]. O C₃A foi quantificado em 2,19%, este baixo percentual indica que CPP possui resistência aos íons sulfato [3]. O teor C₃A e o cálculo C₄AF+2(C₃A) em 2,19% e 13%, respectivamente, atendem aos limites normativos da NBR 9831 (Tabela 2) [33].

Conforme a Tabela 01, o Catalisador Residual (CR) apresentou teores de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) em 92,64% (>90%) e a perda ao fogo de 2,45% (<6%) que o classificam quimicamente como um material pozolânico de acordo com a NBR12653 [35]. O difratograma do CR (Figura 2) revelou picos de baixa intensidade das fases Caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄] e Faujasita (Al_{60,352}Si₁₃₉O_{371,52}H_{5,984}). A presença de halos na linha de base do difratograma de raios-X (2 θ = 20°- 30° e 2 θ =45°) surgem devido a difusão causada pelo material amorfo. Os picos de baixa intensidade das fases cristalinas e indícios do material amorfo se relacionam à deterioração da estrutura cristalina do catalisador original por aquecimento e ação de elementos químicos como o vanádio (V) durante processos de craqueamento catalítico [4,28].

Nas curvas térmicas [Figura 1 (b)], nota-se que 1,75% da perda de massa do catalisador residual corresponde à evaporação da água livre e/ou fisicamente adsorvida na estrutura da faujasita e nos poros do catalisador. A liberação da água adsorvida ocorre em maiores temperaturas como evidencia o pico endotérmico até 140 °C na curva DTA do CR na Figura 1 (b) [36,37]. Nas curvas térmicas [Figura 1 (b)], entre 200 – 600 °C, ocorre a desidroxilação da caulinita [36,38] e, entre 600 - 800 °C, da faujasita [39]. A perda de massa destes eventos juntos correspondeu a 0,43%, além de serem visualizados em picos de baixa intensidade nas curvas DTG e DTA. Isto ocorre, pois, estas fases contidas no catalisador residual já sofreram a desidroxilação durante processos de aquecimento no regenerador [37].

2.2 Métodos

O procedimento experimental foi realizado com a caracterização dos materiais, produção das pastas cimentícias e exposição das pastas em reator contendo o dióxido de carbono supercrítico. Após a carbonatação, foram medidas a dureza superficial das pastas, análises físico-químicas (TG/DTG, DTA e DRX) e avaliação da área carbonatada posteriormente à aspersão da solução indicadora de pH.

A composição química dos materiais foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), com equipamento S8 *Tiger-Bruker* e massa específica obtida pelo Picnômetro a Gás (*Micromeritics AccuPyc II 1340*), utilizando o gás hélio. A microestrutura dos materiais e das pastas foi determinada por Análises Térmicas (TG/DTG e DTA) com o analisador térmico da *Shimadzu* (DTG-60H), com aproximadamente 10 mg da amostra e programação em etapas de acordo com Dweck *et al.* [37] descritas a seguir: Etapa 1- aquecimento inicial até 35 °C; Etapa 2- isoterma a 35 °C durante 1 h e, Etapa 3- aquecimento a razão de 10 °C/min até 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. A caracterização mineralógica dos materiais e das pastas foi determinada por Difratomia de Raios-X (DRX) com o difratômetro *Shimadzu* (XRD 6000) com ânodo de cobre, passo de 0,5°/min, com faixa de varredura de 5-60° (2 θ) e identificação das fases cristalinas a partir de fichas cristalográficas do Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD). As fases cristalinas do cimento foram quantificadas pelo método de *Rietveld* [40] através do programa GSAS II (*General Structure and Analysis System II*) [41]. A cada etapa foi verificada a diminuição do resíduo entre o perfil observado e o calculado pelo Rwp (R-perfil ponderado) e quando o indicador GOF (*Godness of fit*) for menor que 5 para obter um refinamento otimizado [42].

A formulação das pastas e condição de temperatura e pressão do scCO_2 teve o objetivo de simular aplicação na cimentação de poço de petróleo *onshore* na região nordeste do Brasil. A condição de temperatura e pressão foi definida partir do gradiente geotérmico $13,18\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ m}$ e profundidade média de 760 m , resultando em $53,55\text{ }^\circ\text{C}$ e $12,41\text{ MPa}$. Na simulação foi considerado que o contato com o scCO_2 ocorra após o endurecimento da pasta, por exemplo, em situações de injeção do CO_2 sob pressão tais como *Carbon Capture & Storage* e *Enhanced Oil Recovery* [18,19].

A densidade das pastas é definida de acordo com a pressão hidrostática exercida pela pasta fluida necessária para o preenchimento do espaço anelar do poço e a pressão hidrostática limitada pela resistência da formação rochosa. As pastas foram produzidas com a densidade de $15,8\text{ lb/gal}$ ($1,89\text{ g/cm}^3$) que tem sido utilizada para pastas de cimentação expostas ao scCO_2 [9, 43]. Segundo NELSON [44], o uso da densidade 16 lb/gal ($1,93\text{ g/cm}^3$) em pastas de cimento Portland é comumente empregada pois conferem valores extremamente baixos de permeabilidade e podem ser fixadas no espaço anelar entre a formação rochosa e o tubo de revestimento de um poço de petróleo sem perturbações. Em baixas profundidades podem ser utilizadas menores densidades caso a formação rochosa seja frágil, considerando limite inferior recomendável entre $11,0$ e $12,0\text{ lb/gal}$, abaixo dos quais ocorre detrimento das propriedades mecânicas e a alta permeabilidade devido ao aumento da relação água/cimento [44].

A formulação das pastas foi feita conforme o estabelecido pela API RP10B-2 [45]. As pastas foram produzidas com teores de 0%, 15% e 30% de substituição da massa de cimento por Catalisador Residual, densidade fixa em $1,89\text{ g/cm}^3$, fator água/cimento aproximadamente de 0,45 e volume fixo de 600 ml . A mistura das pastas foi realizada com o misturador da *Chandler*. A água total da mistura foi colocada no recipiente do misturador, em seguida foi acionada a rotação de $4.000 \pm 200\text{ rpm}$ e, nos primeiros 10 s, foram dispostos o cimento ou a mistura sólida (Cimento + Catalisador Residual) e a mistura prossegue por 5 s. A etapa final da mistura foi efetuada com rotação de $12.000 \pm 250\text{ rpm}$ por 35 s.

As pastas foram moldadas em compartimentos de material polimérico não aderente com capacidade de 120 amostras (área superior de $14 \times 14\text{ mm}^2$, 12 mm de altura e face inferior de $11 \times 11\text{ mm}^2$), sendo vedados e mantidos sem vibrações durante 24 h. Em seguida, os corpos-de-prova foram retirados dos moldes e colocados em recipiente fechado preenchido com água até completar 28 dias de hidratação. Após este período, os corpos-de-prova foram secos em estufa à $35\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h para uniformizar a umidade das pastas e encaminhados para o ensaio de carbonatação com condição supercrítica.

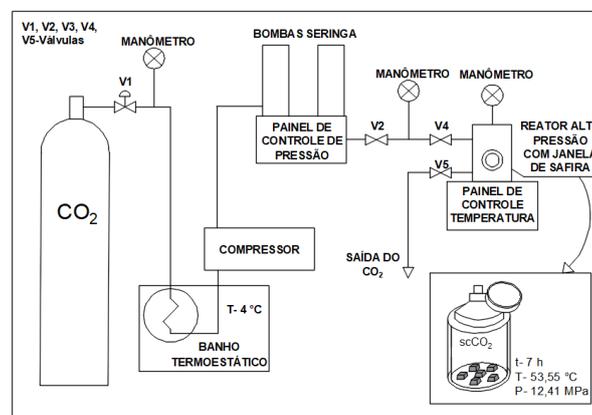


Figura 3: Esquema simplificado do sistema para atingir a condição supercrítica.

O sistema utilizado para realizar a carbonatação supercrítica encontra-se representado na Figura 3. Os corpos-de-prova foram primeiramente dispostos no interior do reator de alta-pressão de aço inoxidável, volume interno de 250 cm^3 e controle de temperatura (*R250W Reactor Assy, Thar Technologies, Inc.*). O CO_2 com 99,9% de pureza, fornecido pela *White Martins*, armazenado no cilindro sob pressão, teve a válvula V1 aberta para circulação na linha de transmissão e resfriamento do gás até a temperatura de $4\text{ }^\circ\text{C}$, tornando-o líquido com auxílio do banho termostático da *Quimis*. O CO_2 líquido comprimido preenche os reservatórios da bomba seringa. O painel de controle da bomba seringa modelo 260D (*Series Syringe Pumps, Teledyne Iso*) permitiu a injeção do CO_2 com pressão programada nas linhas de transmissão e, com abertura da válvula V2 e V4, no interior do reator.

Inicialmente a pressão foi programada no painel do controle das bombas com valor inferior à pressão definida para o ensaio, pois o aquecimento do reator causaria o acréscimo da pressão. A condição do ensaio

foi alcançada após aproximadamente 1h, efetuando-se ajustes na injeção do CO₂ com a abertura da válvula V4, sendo a pressão e temperatura monitoradas pelos painéis de controle da bomba e do reator. O ensaio durou 7 h com o sistema aberto sob o fluxo contínuo do scCO₂. Após o ensaio, o aquecimento do reator foi desligado e a válvula V4 foi fechada, a depressurização foi feita com a abertura lentamente da válvula V5, aplicando-se a fonte de calor para evitar congelamento por expansão do gás, cujo processo durou aproximadamente 1 h.

A dureza superficial foi medida pelo durômetro automático (*Wizhard HR-500 Série 810, Mitutoyo*). Conforme o modelo apresentado na Figura 4, os corpos-de-prova das pastas antes e após a exposição ao scCO₂ foram colocados na base do durômetro, onde a carga aplicada pelo penetrador com ponta esfera metálica de 1/16 polegadas (indentador) com escala Rockwell 15 T superficial.

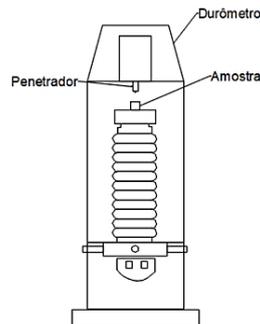


Figura 4: Modelo do durômetro e disposição do corpo-de-prova para medição da dureza superficial.

Após as medições de dureza superficial, os corpos-de-prova das pastas foram seccionados ao meio. A metade inferior foi utilizada para avaliar a frente de carbonatação a partir da aspersão de solução de fenolftaleína que indica o pH com coloração violeta nas áreas não carbonatadas (pH > 9) e a partir do registro fotográfico foram feitas análises das imagens com o programa *Image J* [9]. A parte superior do corpo-de-prova foi pulverizada com almofariz e pistilo até obter partículas com granulometria inferior a 100 *mesh* para realização das análises físico-químicas (DRX, TG/DTG e DTA).

As curvas termogravimétricas das pastas com diferentes teores de CR e após a carbonatação foram corrigidas em base à massa calcinada do cimento através da Equação 7, de acordo com Dweck *et al.* [26, 46, 47]. Esta correção considera o cimento substituído e permite, por exemplo, a análise correta sobre a formação das principais fases hidratadas do cimento com diferentes idades de hidratação, após processos de deterioração, assim como, permite determinar diretamente a fixação de Ca(OH)₂ por resíduos que são adicionados à matriz cimentícia, indicando à atividade pozolânica [47].

$$TG_{BMIC} = TG_{BMIA} \frac{M_{c,cim}}{Y \cdot M_{c,pasta}} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

TG_{BMIA} = Valor da curva TG da pasta em base da massa inicial da amostra;

TG_{BMIC} = Valor da curva TG da pasta na base inicial da massa de cimento;

$M_{c,cim}$ = Porcentagem de massa calcinada final da curva TG da amostra do cimento anidro a 1000 °C;

$M_{c,pasta}$ = Porcentagem da massa calcinada final da curva TG da pasta a 1000 °C;

Y = % de óxidos de cimento na massa calcinada da amostra.

$Y = m_{cim} \cdot M_{c,cim} / (m_{cim} \cdot M_{c,cim} + m_1 \cdot M_{c,1} + m_2 \cdot M_{c,2} + \dots + m_n \cdot M_{c,n})$

$M_{c,n}$ = Porcentagem da massa calcinada final da curva TG do catalisador residual ou outra adição mineral a 1000 °C.

m_{cim} e m_n são, respectivamente, as massas de cimento e catalisador residual ou outra adição mineral.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação do efeito da substituição parcial do cimento por Catalisador Residual nas pastas

Os difratogramas das pastas de referência (não carbonatadas) e após a exposição ao scCO₂ estão apresentados na Figura 5.

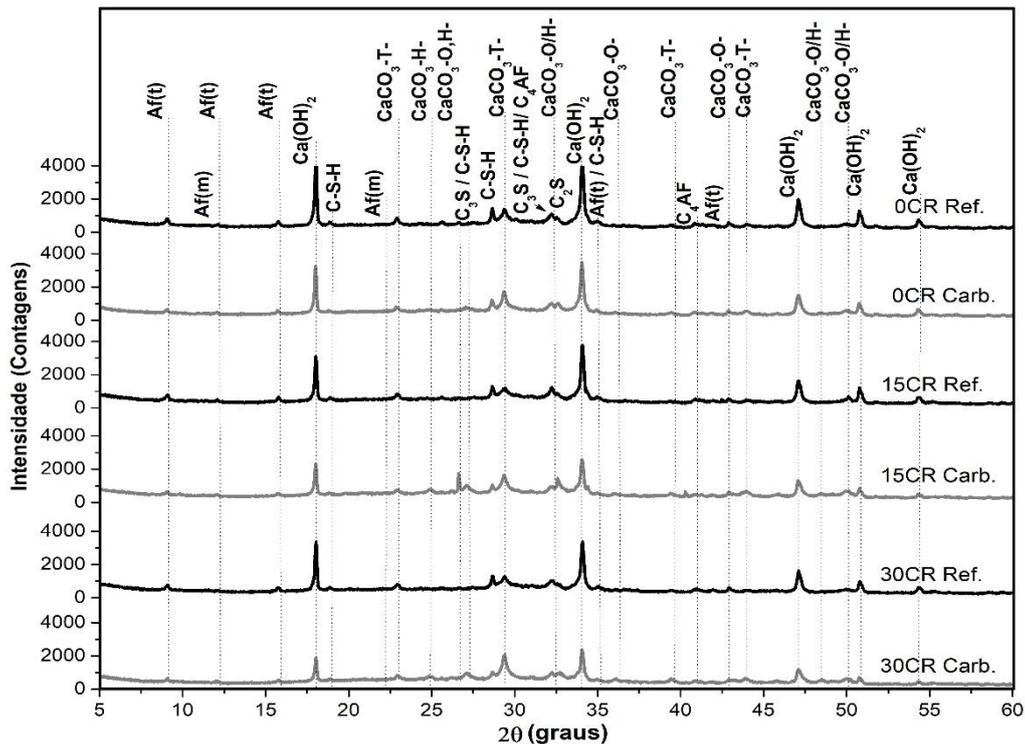


Figura 5: Difratoformas de raios X das pastas. Símbolos: XCR- (X- teor de substituição do cimento por CR) Ref.- Pastas não expostas ao $scCO_2$, Carb.- Pastas carbonatadas com $scCO_2$, $CaCO_3$ -x- onde (x=T- Trigonal, H- Hexagonal e O- Ortorrômbica), Af(t)- $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$, Af(m)- $3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$, C_2S e C-S-H [$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.4H_2O$].

Nos difratogramas de raios-X (Figura 5) foram identificadas fases de produtos hidratados do cimento: Af(t)- $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ (ICSD# 016045), Af(m) ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$) (ICSD# 165511) e o $Ca(OH)_2$ (ICSD# 034241) e o C-S-H com estrutura ortorrômbica semelhante à tobermorita [$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.4H_2O$] (ICSD# 087689). As fases de grãos de cimento anidro residuais foram identificadas, em picos de baixa intensidade: C_3S (ICSD# 94742), β - C_2S (ICSD# 81096) e C_4AF (ICSD# 27112). Também foi identificado o $CaCO_3$ com estrutura trigonal referente à calcita (ICSD# 20179) nas pastas de referência e carbonatadas, enquanto os polimorfos do $CaCO_3$ com estrutura ortorrômbica e hexagonal associadas à aragonita (ICSD# 15194) e à vaterita (ICSD# 027827), respectivamente, foram identificadas nas pastas carbonatadas.

As pastas de cimento são constituídas predominantemente pelo C-S-H amorfo, no entanto, também podem ser formadas estruturas cristalinas do C-S-H, conforme as condições ambientais de temperatura e pressão, relação CaO/SiO_2 da matriz cimentícia, durante a hidratação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) [3]. Nos difratogramas de raios-X (Figura 5), encontram-se indícios do C-S-H amorfo na linha de base entre os ângulos de difração $2\theta=33^\circ$ a 35° [18], pois não são identificados com precisão por difração de raios-X. Além de indícios da fase amorfa do C-S-H, as pastas com e sem CR possuíam C-S-H de estrutura cristalina similar à tobermorita, em $2\theta=28,64^\circ$, em picos de baixa intensidade, devido à menor formação desta fase.

A hidratação dos silicatos produz, além do C-S-H, menores concentrações do $Ca(OH)_2$ [3], identificado nos picos em $2\theta = 18,04^\circ$, $2\theta=33,98^\circ$, $2\theta=41,10^\circ$, $2\theta=50,80^\circ$ e $2\theta=54,44^\circ$. Ao analisar as intensidades do pico do $Ca(OH)_2$, em $2\theta = 18,04^\circ$, nos difratogramas de raios-X, em comparação à pasta com 0% de CR, nota-se que houve diminuição de intensidade similarmente entre as pastas com 15 e 30% de CR. Esta diminuição de intensidade é causada pela substituição do cimento e pela atividade pozolânica, logo que a pasta com 15% de CR, com maior conteúdo de cimento, apresentou intensidade do pico de $Ca(OH)_2$ próxima à encontrada na pasta com 30% de CR.

O carbonato de cálcio pode ser formado a partir da reação entre dióxido de carbono atmosférico e as pastas, durante a produção e cura, em razão disso a fase $CaCO_3$ com estrutura trigonal foi identificada nos picos em $2\theta = 22,99^\circ$, $2\theta = 29,50^\circ$, $2\theta = 39,44^\circ$ e $2\theta = 44,02^\circ$ nos difratogramas de raios-X de todas as pastas. A hidratação das fases de aluminato do cimento anidro (C_4AF ou C_3A) produz a fase Af(t) [3] que foi identificada em picos em $2\theta=9,10^\circ$, $2\theta=15,30^\circ$, $2\theta=35,02^\circ$, bem como o Af(m) [3], em $2\theta = 11,14^\circ$ e $2\theta = 22,28^\circ$. Conforme observa-se em relação a intensidade dos picos das fases Af(t,m) e $CaCO_3$ nos difratogramas de

raios-X não foram notadas alterações com o acréscimo no teor de CR.

Além dos produtos hidratados do cimento Portland, picos de pequena intensidade relativos as fases C₃S, C₂S e C₄AF de grãos residuais do cimento anidro foram identificados nos difratogramas de raios-X das pastas (Figura 5). A presença de grãos anidros do cimento é justificada pela ausência de água necessária à completa hidratação que pode ser ocasionada por evaporação ou por materiais finos que a absorvem, assim como pelo contato impedido entre a água e o grão do cimento anidro por camada de revestimento de produtos hidratados [3, 14, 18].

As curvas DTA (Figura 6) das pastas de referência e nas carbonatadas possuem picos endotérmicos associados as reações de decomposição dos compostos cimentícios que são apresentadas na Tabela 3. A isoterma em 35 °C por 1 h realizada durante as análises térmicas das pastas causou à evaporação da água livre, permitindo a quantificação separadamente da água de desidratação do C-S-H e Af(t,m) segundo Dweck *et al.* [47]. Na faixa de temperatura 35-380 °C encontra-se um pico largo em razão a sobreposição dos eventos endotérmicos da desidratação do C-S-H e Af(t) (entre 38-180 °C) e do C-A-S-H e C-A-H (entre 100-250 °C). Em maiores temperaturas aparecem picos relacionados à desidroxilação do Ca(OH)₂, entre 380-500 °C, e à descarbonatação do CaCO₃, entre 500-750 °C.

Tabela 3: Reações de decomposição dos composto cimentícios nas Análises Térmicas.

T. (°C)	FASE	REAÇÃO	REF.
35 - 380	C-S-H	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$	[23, 24, 30, 34, 48, 49]
	Af(t)	$3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 + 32\text{H}_2\text{O}$	
	Af(m)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	
	C-A-S-H	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$	
380 - 500	C-A-H	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + z\text{H}_2\text{O}$	[23, 24, 30, 34, 48]
	Ca(OH) ₂	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	
500 - 750	CaCO ₃	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	[23, 24, 34, 48]

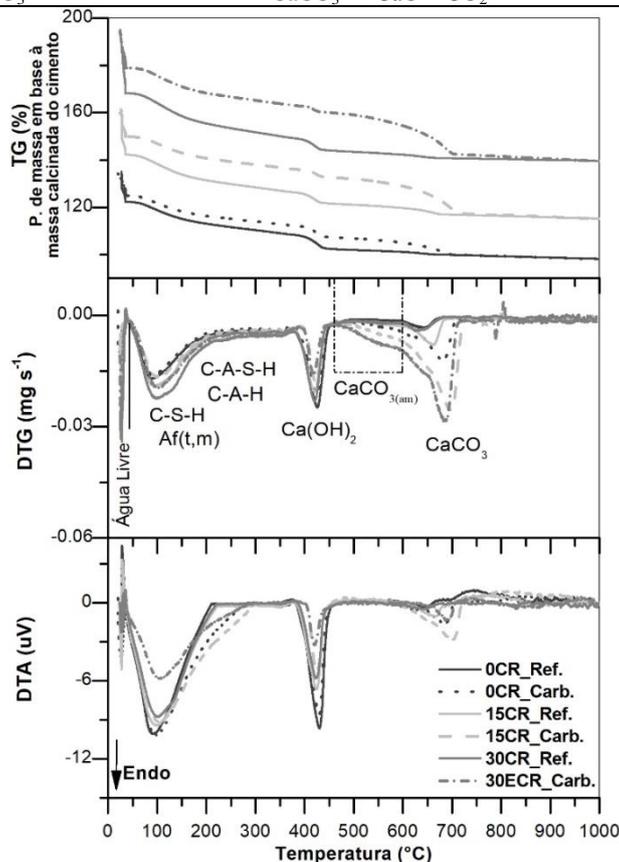


Figura 6: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) corrigidas em base à massa calcinada do cimento e Análise Térmica Diferencial (DTA) das pastas com teores de CR (0, 15 e 30%) de referência (não carbonatadas) e carbonatadas com scCO₂.

Observa-se nas curvas DTA (Figura 6) que a substituição do cimento por CR nas pastas causou a diminuição da intensidade do pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devido ao efeito pozolânico e à redução do teor de cimento. Similarmente ao observado nos difratogramas de raios-X (Figura 5), as curvas DTA mostram intensidades similares dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das pastas com 15% e 30% de CR, indicando que parte do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzido pelo cimento foi utilizado pela atividade pozolânica na pasta com 15% de CR.

As curvas termogravimétricas em base à massa calcinada do cimento encontram-se na Figura 6 e a quantificação da perda de massa de decomposição dos componentes das pastas são apresentadas na Figura 7.

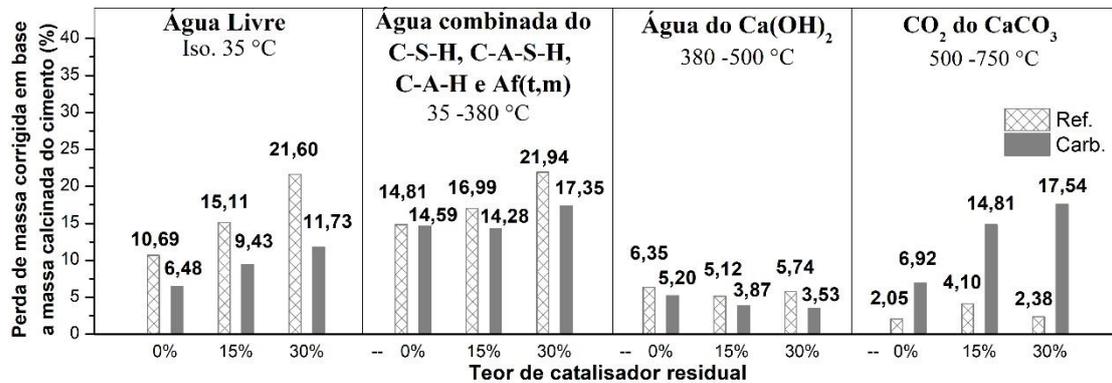


Figura 7: Quantificação da perda de massa de decomposição dos principais componentes das pastas com 0, 15 e 30% de CR antes (ref.) e após (carb.) da exposição ao scCO_2 .

De acordo com a Figura 7, as pastas de referência contendo CR mostraram alterações nos teores de perda de massa de água livre, da desidratação ou desidroxilação dos compostos cimentícios e da descarboxilação do CaCO_3 . A água livre foi quantificada em 10,69%, na pasta com 0% de CR e aumenta para 15,11% e 21,60% nas pastas com 15% e 30% de CR, respectivamente. Este aumento no teor de água livre pode indicar maior porosidade da microestrutura das pastas com CR. O acréscimo da porosidade em pastas contendo o catalisador residual em substituição ao cimento, após 28 dias de cura, fixando-se a relação água/aglomerante (rel. a/agl.), foi relatado anteriormente por Gómez [50] (rel. a/agl. = 0,5) e por Allarvedi e Maddavan [51] (rel. a/agl. 0,3). A porosidade extra é causada pois os materiais pozolânicos tem reação mais lenta, necessitando de idades maiores e da disponibilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar compostos cimentícios que ocupem os poros oriundos do menor conteúdo do cimento [3]. Além disso, as partículas com estrutura porosa do catalisador residual podem contribuir para o aumento na porosidade da pasta à nível gel [$<0,05 \mu\text{m}$] [51].

O catalisador residual ao hidratar com o cimento pode formar fases C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H [26, 36]. Isto pode ser observado na Figura 7, em que as pastas com 15% e 30% de CR possuíram perda de massa de compostos cimentícios [C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t,m)] em 16,99% e 21,94%, respectivamente, em relação à 14,81% na pasta com 0% de CR. A atividade pozolânica do CR pode ser confirmada pela perda de massa do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 7) que foi reduzida em 1,3-1,5% nas pastas contendo CR, logo que esta diminuição ocorre exclusivamente pelo CR devido à correção das curvas termogravimétricas das pastas em base à massa calcinada [44]. O teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido pelo CR pode ser calculado pela Equação 8 [47].

$$\% \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{MmCa}(\text{OH})_2 / \text{Mm H}_2\text{O} * a \quad (8)$$

Em que:

a= perda de massa (%) devido a desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
 Mm $\text{Ca}(\text{OH})_2$:Peso molecular do hidróxido de cálcio;
 Mm H_2O : Peso molecular da água;

A partir da Equação 8 foram calculados os teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 26,10%, 21,05% e 23,60% para pastas com 0%, 15% e 30% de CR, respectivamente. Deste modo, em comparação à pasta com 0% de CR, houve a redução de 5,05% e 2,50% do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para as pastas com 15% e 30% de CR, respectivamente. Estes valores confirmam o observado nos difratogramas de raios-X (Figura 5) e na curva DTA (Figura 6), em que o teor de 15% de CR possuiu maior atividade pozolânica em relação à pasta com 30% de CR.

Ainda de acordo com a Figura 7, as pastas de referência possuíram teores de carbonato de cálcio entre 2-4%. O carbonato de cálcio se forma da reação preferencialmente do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o CO_2 atmosférico du-

rante a preparação e cura das pastas [11].

Os valores médios de dureza superficial das pastas de referência apresentados na Figura 8.

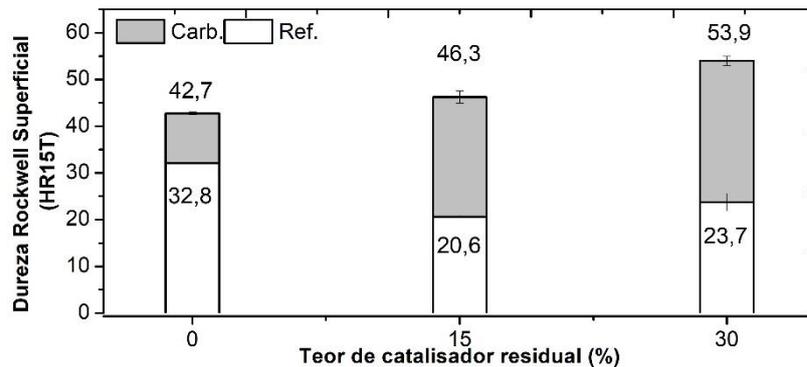


Figura 8: Dureza Rockwell Superficial (HR15T) das pastas antes (ref.) e após (carb.) a exposição ao $scCO_2$.

A Figura 8 revela que a substituição do cimento por CR resultou na menor dureza superficial das pastas, sendo que a pasta 0% CR apresentou valor médio de 32,8 HR15T que se torna inferior em 37% e 28% nas pastas com 15% e 30% CR, respectivamente. Ao analisar a Figura 7, verifica-se que as pastas com CR possuem maior teor de água livre, indicando estrutura mais porosa em relação à pasta com 0% de CR. Ainda de acordo com a Figura 7, a pasta com 30% de CR possui maior formação de compostos C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H, no entanto, possui também o acréscimo de água livre, sugerindo aumento de poros, em relação à pasta com 15% de CR, o que pode ter contribuído para uma estrutura porosa superficial similar entre estas pastas.

A maior porosidade da pasta com o aumento no teor de CR pode ocorrer em nível gel devido à contribuição da porosidade inerente ao catalisador residual que tem efeito pouco significativo nas propriedades mecânicas como a resistência à compressão axial [47, 48]. No entanto, esta porosidade pode diminuir a dureza superficial das pastas, visto a área reduzida de aplicação de carga, e facilitar a difusão de íons agressivos ao interior da pasta.

3.2 Avaliação do efeito da exposição ao dióxido de carbono supercrítico na microestrutura de pastas com diferentes teores de substituição do cimento por Catalisador Residual

A exposição das pastas ao dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) provocou alterações na estrutura cristalina do $Ca(OH)_2$, do Af(t,m) e do C-S-H (tobermorita) em relação as pastas de referência, conforme os difratogramas de raios-X da Figura 5. O hidróxido de cálcio foi convertido em carbonato de cálcio e água durante a carbonatação (Equação 2) que resulta na redução da intensidade dos picos em $2\theta = 18,04^\circ$, $2\theta = 34,12^\circ$ e $2\theta = 47,08^\circ$. A estrutura cristalina do C-S-H foi afetada pela descalcificação provocada pela carbonatação (Equação 3), por isso a intensidade dos picos em $2\theta = 28,68^\circ$ e $2\theta = 35,02^\circ$ foram reduzidas. A diminuição dos picos de difração das fases $Ca(OH)_2$ e C-S-H ocorrem similarmente nas pastas com 0%, 15% e 30% de CR. Os picos relativos à fase Af(t) e Af(m) quase desaparecem, por exemplo nos ângulos de difração em $2\theta = 8,92^\circ$ e $2\theta = 11,14^\circ$, respectivamente, após a exposição ao $scCO_2$. A dissolução das fases Af(t,m) (Equação 4) ocorre em pH próximos a 10,5 que pode acontecer antes do hidróxido de cálcio [11].

Verificou-se nos difratogramas de raios X das pastas carbonatadas apresentados na Figura 5 que ocorrem reduções nos picos do C_2S em $2\theta = 32,10^\circ$ após a carbonatação em condição supercrítica que se associa a hidratação e/ou carbonatação de grãos do cimento anidro residuais. De acordo com BERTOS *et al.* [4] as partículas remanescentes do cimento anidro podem hidratar e carbonatar simultaneamente ao reagir com o ácido carbônico. Este fenômeno pode ser facilitado na condição supercrítica devido a temperatura e pressão, além da formação facilitada do ácido carbônico.

As reações dos compostos cimentícios das pastas com o $scCO_2$ resultam na precipitação do carbonato de cálcio nas formas polimorfas com estruturas trigonal, hexagonal e ortorrômbica, a depender da intensidade da degradação, e composição das pastas [18, 52, 53]. O $CaCO_3$ com estrutura trigonal pode ser observado nos difratogramas de raios-X na Figura 5, a exemplo do pico em $2\theta = 29,4^\circ$, que aumentaram de intensidade após a exposição ao $scCO_2$, apresentando formato similar entre as pastas 0%, 15% e 30% CR. Nas pastas carbonatadas com o $scCO_2$ também foram encontradas as estruturas ortorrômbica e hexagonal do $CaCO_3$ em picos de baixa intensidade, pois são menos estáveis do que a estrutura trigonal e mostram pequeno acréscimo de intensidade, por exemplo, em $2\theta = 27,14^\circ$ e $2\theta = 32,24^\circ$ para pastas contendo CR. O surgimento destas fases

ocorre pela redução do teor de cálcio na pasta devido à intensidade da carbonatação e/ou substituição do cimento Portland por materiais pozolânicos [14, 54].

Nos estágios iniciais da reação, a alta solubilidade do scCO_2 libera maiores concentrações do ácido carbônico e espécies iônicas (CO_3^{2-} , HCO_3^-) na solução porosa com alto conteúdo de cálcio provido pela dissolução do Ca(OH)_2 , então as reações são cineticamente favorecidas e ocorre alta precipitação do CaCO_3 [14, 54]. Neste estágio, o CaCO_3 precipitado possui estrutura trigonal conforme observado nos difratogramas de raios-X em picos de maior intensidade (Figura 5), bem como o CaCO_3 amorfo [14,54]. O carbonato de cálcio amorfo foi identificado nas análises térmicas (Figura 6), mediante o alargamento nos picos na curva DTG associados ao CaCO_3 , entre 500-600 °C, e ausência do pico endotérmico correspondente na curva DTA.

As curvas da DTA (Figura 6) das pastas carbonatadas evidenciam que os picos endotérmicos do CaCO_3 foram próximos à 700 °C, enquanto nas pastas de referência ocorrem em 670 °C. Este deslocamento na temperatura do pico é causado pela influência da pressão e temperatura da condição supercrítica, tornando o CaCO_3 mais cristalino do que o precipitado em condições atmosféricas [54].

Na Figura 6, as curvas da DTA das pastas carbonatadas apresentaram picos relacionados aos compostos cimentícios (C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H) possuindo base alargada entre 200-300 °C, principalmente na pasta 15% CR. Isto indica que houve a formação das fases tipo C-A-S-H e C-A-H durante a carbonatação que são decompostas nesta faixa de temperatura [34], favorecidas pela alumina contida no CR e podem contribuir para diminuir a frente de carbonatação. Segundo HIDALGO *et al.* [14], a redução da relação Ca/Si na estrutura do C-S-H durante a carbonatação provoca a substituição do silício por alumínio originando fases C-A-S-H e C-A-H. Na pasta com 30% de CR, além do alargamento no pico, ocorre a redução de intensidade, devido à carbonatação do C-S-H e, especialmente, da fase Af(t), durante a reação com o scCO_2 . A formação da Af(t) é favorecida com o maior teor do CR pois a alumina contida neste reage com a gipsita do cimento [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. A fase Af(t) é mais susceptível à carbonatação em relação ao C-S-H, o que pode acarretar diminuição mais expressiva deste pico [4, 10].

As curvas DTA (Figura 6) das pastas carbonatadas evidenciam a redução do pico do hidróxido de cálcio em relação as pastas de referência, principalmente nas pastas com maior teor de CR. Deve-se a isso a carbonatação e por reações pozolânicas, favorecidas pelo calor e água liberados durante a carbonatação [4], que podem consumir o hidróxido de cálcio nas pastas com CR. Nota-se indícios da atividade pozolânica durante a carbonatação na formação de fases tipo C-A-S-H e CA-H, especialmente na pasta carbonatada com 15% de CR (curvas DTA com alargamento entre 200-300 °C) [34].

As pastas carbonatadas com 0% e 15% de CR apresentaram redução de 1,5% no teor de perda de massa do Ca(OH)_2 , enquanto reduz em 2,2% na pasta 30% CR comparativamente as pastas de referência, restando teores de Ca(OH)_2 em de 5,20%, 3,87% e 3,53% nas pastas 0%, 15% e 30% de CR, respectivamente (Figura 7). Estes resultados evidenciam diminuição mais expressiva do Ca(OH)_2 nas pastas com maior conteúdo de CR, porém não causando a completa desta fase em carbonato de cálcio e água. Deve-se a isso o processo inicial da reação com o scCO_2 que promove a rápida precipitação do CaCO_3 e em grande quantidade que recobre a superfície do Ca(OH)_2 , evitando a continuidade da dissolução desta fase [54]. Então, a descalcificação prossegue com fases C-S-H, Af(t), C-A-H e C-A-S-H, sendo observado a diminuição na perda de massa destes compostos em 0,22%, 2,18% e 4,59% (Figura 7), nas pastas carbonatadas com 0%, 15% e 30% de CR, respectivamente, em relação as pastas de referência. A carbonatação foi mais expressiva nas pastas com CR possivelmente devido a menor disponibilidade inicial de Ca(OH)_2 .

Após a exposição ao scCO_2 , os teores de água livre reduzem em aproximadamente 50% para pastas com 0% e 30% de CR, enquanto diminui em 37% na pasta 15% CR em comparação às pastas de referência, conforme a Figura 7. A água presente nos poros é expulsa devido ao fluxo de scCO_2 através da pasta, além da evaporação provocada pela temperatura da condição supercrítica e calor liberado por reações exotérmicas com o ácido carbônico [14, 55].

A quantificação do CaCO_3 após a exposição ao scCO_2 é apresentada na Figura 7. Nas pastas com 15% e 30% de CR foram encontrados, respectivamente, teores de 14,81% e 17,54%, em contraste ao teor de 6,92% presente na pasta 0% CR. Os testes de dureza superficial fornecem indícios de maior porosidade superficial das pastas contendo Ecat junto com a disponibilidade de água livre nas pastas contendo CR, consequentemente permitiram o ingresso do scCO_2 e meio aquoso para que ocorra a formação de ácido carbônico, favorecendo a degradação dos compostos cimentícios [11].

Após a carbonatação, as pastas possuíram compostos cimentícios [C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t)] com 0% e 15% de CR de aproximadamente 14%, enquanto na pasta 30% CR foi de 17,54% (Figura 7). A atividade pozolânica produziu maior percentual de compostos cimentícios nas pastas antes de serem expostas

ao scCO_2 , deste modo, embora haja maior carbonatação, os compostos cimentícios continuam em maiores teores nas pastas com CR.

3.2.1 Avaliação da dureza superficial e frente de carbonatação das pastas de cimento com diferentes teores de Catalisador Residual após a exposição ao scCO_2

A Figura 9 apresenta imagens da seção transversal dos corpos-de-prova após a aspersão da fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), com precisão estimada em 0,4 mm [10]. A reação entre a solução e a pasta causa a alteração da cor em áreas com pH alcalino característico das regiões não carbonatadas (pH entre 12,5-13,5), enquanto as áreas carbonatadas mantêm a coloração natural do cimento (pH inferior a 9,0) [9,56].

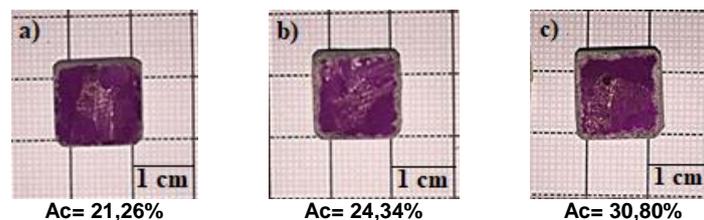


Figura 9: Fotografias da seção transversal das amostras após exposição ao scCO_2 e aspersão da solução de fenolftaleína, com escala indicada. Teores de Catalisador Residual a) 0% b) 15% c) 30%; Ac- porcentagem da área carbonatada em relação a área total da seção transversal do corpo-de-prova $[(Ac/At) \times 100]$.

A Figura 9 (a) referente a pasta 0% CR que teve área carbonatada de 21,26% e avanço de carbonatação entre 1-2 mm. As Figuras 9 (b) e (c), referem-se as pastas com 15% e 30% CR, as quais apresentaram áreas carbonatadas de 24,34% e 30,80%, respectivamente. A pasta 15% CR apresentou avanço da carbonatação de aproximadamente 2 mm, enquanto a pasta 30% CR permitiu a carbonatação entre 2-3 mm.

O menor avanço da carbonatação pode ser observado na pasta 0% CR que se relaciona com a menor porosidade proporcionada pelo maior conteúdo de cimento e que tende a diminuir rapidamente pela formação do CaCO_3 a partir da reação cineticamente favorecida com o Ca(OH)_2 em maior teor nesta pasta (Figura 7). No caso das pastas com CR, a maior profundidade da carbonatação é alcançada pela estrutura inicialmente mais porosa, conforme foi verificado pela menor dureza superficial (Figura 8) e excesso de água livre (Figura 7) nas pastas de referência com CR em relação à pasta somente com cimento e água. Além disso, houve menor disponibilidade de Ca(OH)_2 nas pastas com CR (Figura 7), sabendo-se que esta fase tem carbonatação cineticamente favorecida [4] pode ocorrer um acréscimo de tempo para suceder o refinamento dos poros pelo CaCO_3 precipitado, permitindo maior difusão do scCO_2 no interior da pasta.

A água liberada durante as reações tende a ser expulsa da pasta, resultando na precipitação do CaCO_3 nos poros superficiais e a diminuição do Ca(OH)_2 reduz o pH nas áreas mais externas das pastas conforme foi observado nas Figuras 9 (a) (b) e (c). Como resultado do refinamento dos poros, os valores médios de dureza superficial foram superiores aos encontrados nas pastas de referência. De acordo com a Figura 8, o acréscimo no valor médio da dureza superficial foi superior a 100% nas pastas com CR e, em 30,18% para pasta produzida somente com cimento. Deste modo, percebe-se que o acréscimo nos valores médios de dureza superficial correspondeu a maior profundidade de carbonatação e teores de CaCO_3 precipitados nos poros [43].

4. CONCLUSÕES

O efeito da substituição parcial do cimento por catalisador residual resultou na formação de compostos cimentícios [C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t,m)] e redução nos teores de Ca(OH)_2 , comprovando o efeito pozolânico do catalisador residual. No entanto, as reações pozolânicas do CR não causou o refinamento de poros resultante do cimento que foi substituído, tendo em vista os teores excedentes de água livre em conjunto com a menor dureza superficial das pastas com CR em relação à pasta produzida somente com cimento e água.

A exposição ao dióxido de carbono supercrítico na condição de temperatura e pressão estimada na profundidade média de 760 m, na região nordeste do Brasil, apresentou níveis diferentes de carbonatação nas pastas de acordo com o conteúdo do catalisador residual. Após a carbonatação, as pastas com CR possuíram diminuição nos teores de água livre e dos produtos hidratados do cimento [Ca(OH)_2 , C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t)], além de maiores áreas/profundidade da carbonatação e teores mais elevados de carbonato de cálcio em comparação a pasta produzida somente com cimento.

A quantidade precipitada de carbonato de cálcio, mais expressiva nas pastas com CR, pode resultar

em redução da taxa de ingresso do scCO_2 e provocou o acréscimo na dureza superficial destas pastas.

Devido à formação de compostos cimentícios pelo CR, após a exposição ao scCO_2 , as pastas avaliadas mantiveram quantidades similares ou superiores de C-S-H, C-A-S-H e C-A-H. Deste modo, as pastas contendo o CR, especialmente com 15% de CR, podem ser viáveis em ambientes expostos ao CO_2 na condição supercrítica. No entanto, ressalta-se que para viabilidade das pastas contendo CR empregadas em poços de petróleo são necessárias outras avaliações como a influência da salmoura, tempos de exposição mais prolongados ao scCO_2 e variações na temperatura e pressão da condição supercrítica.

5. AGRADECIMENTOS

Os pesquisadores agradecem ao CNPq, Capes e a Fapesb pelo apoio fornecido à realização desta pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A, GROUH, N., HIDALGO A., *et al.*, “New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 43, n. 3, pp. 500-509, Jan. 2008.
- [2] NELSON, E. B. *Well cementing fundamentals*, Oilfield Review, v. 24, n. 2, pp. 59, Dec. 2012.
- [3] TAYLOR, H. F. W. *The chemistry of cement*, 2 ed., Londres, Ed. Thomas Telford, 1997.
- [4] BERTOS, M. F., SIMONS, S. J. R., HILLS, C. D., *et al.*, “A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 ”, *Journal of hazardous materials*, v. 112, n. 3, pp. 193-205, Jul. 2004.
- [5] KUTCHKO, B. G., STRAZISAR, B.R., DZOMBAK, D. A., *et al.*, “Degradation of well cement by CO_2 under geologic sequestration conditions”, *Environmental science & technology*, v. 41, n. 13, pp. 4787-4792, May. 2007.
- [6] ZORNOZA, E., GARCÉS, P., MONZÓ, J., *et al.*, “Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)”, *Cement and concrete composites*, v. 31, n. 2, pp. 134-138, Feb. 2009.
- [7] LI Z., WANG Z., “Researches on Concrete Carbonation”, *Applied Mechanics and Materials*, v. 357-360, pp. 737-742, Aug. 2013.
- [8] ZHANG, M., ZHANG, W., SUN, Y., “Durability of Concrete with Nano-particles under Combined Action of Carbonation and Alkali Silica Reaction”, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, v. 18, n. 5, pp. 421-429, Out. 2019.
- [9] COSTA, B., FREITAS, J. C., SANTOS, P. H. S., *et al.*, “Study of carbonation in a class G Portland cement matrix at supercritical and saturated environments”, *Construction and Building Materials*, v. 180, pp. 308-319, Aug. 2018.
- [10] URBONAS, L., LENO, V., HEINZ, D., “Effect of carbonation in supercritical CO_2 on the properties of hardened cement paste of different alkalinity”, *Construction and Building Materials*, v. 123, pp. 704-711, Oct. 2016.
- [11] GARCÍA-GONZÁLEZ, C., HIDALGO, A., ANDRADE, C. *et al.*, “Modification of composition and microstructure of Portland cement pastes as a result of natural and supercritical carbonation procedures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 4985–4992, Jun. 2006.
- [12] SANTRA, A., REDDY, B. R., LIANG, F., *et al.*, “Reaction of CO_2 with Portland cement at Downhole Conditions and the Role of Pozzolanic Supplements”, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, v. 3, n. 1, pp. 1–9, Apr. 2009.
- [13] PURNELL, P., SHORT, N.R., PAGE, C.L., “Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 32, pp. 1777–1787, Dec. 2001.
- [14] HIDALGO A., DOMINGO, C., GARCIA, C., *et al.*, “Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature: Part I: Portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 1, pp. 63-70, Jan. 2007.

- [15] ABID, K., GHOLAMI, R., CHOATE, P., *et al.*, “Review on cement degradation under CO₂-rich environment of sequestration projects”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 27, pp. 1149–1157, Nov. 2015.
- [16] THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- [17] NG‘ANG‘A, S. I., “Cementing Processes in Geothermal Well Drilling: Application and Techniques”, *Geothermal Training Programme*, United Nations University. Iceland, 2014.
- [18] COSTA, B. L., FREITAS, J. C., SANTOS, P. H., *et al.*, “Carbonation in oil well Portland Cement: Influence of hydration time prior to contact with CO₂”, *Construction and Building Materials*, v. 159, pp. 252–260, Jan. 2018.
- [19] RUBIN, E., CONINCK, H., “IPCC special report on carbon dioxide capture and storage”, *UK: Cambridge University Press*, TNO (2004): Cost Curves for CO₂ Storage, Part, v. 2, pp. 14, 2005.
- [20] ONAN D., “Effects of Supercritical Carbon Dioxide on Well Cements”, Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers of AIME, Midland, Texas, 1984.
- [21] BRANDL, A., CUTLER, J., SEHOLM, A., *et al.*, “Cementing Solutions for Corrosive Well Environments”, *Society of Petroleum Engineers*, Beijing, China, v. 26, n. 2, Jun. 2010.
- [22] CASTELLANOS, N. e AGREDO, J., “Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition — a review”, *Ingeniería e Investigación*, v. 30, n. 2, pp. 35-42, Aug. 2010.
- [23] SILVA, F., JUNIOR, R., SILVA, J., *et al.*, “Consumption of calcium hydroxide and formation of C–S–H in cement pastes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 116, n. 1, pp. 287–293, Apr. 2014.
- [24] SILVA, F., JUNIOR, R., SILVA, J., *et al.*, “Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.120, n. 2, pp. 1089–1098, May. 2015.
- [25] AL-JABRI, K., BAAWAIN, M., TAHA, R., *et al.*, “Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 39, pp. 77-81, Feb. 2013.
- [26] GARCES, P., GLASSER, F., BREW, D., *et al.*, “Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue”, *Advances in Cement Research*, v. 23, n 3, pp. 105-111, May. 2011.
- [27] PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., *et al.*, “Pozzolanic reaction rate of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in cement pastes”, *Advances in Cement Research*, v. 25 n. 2, pp. 112–118, Feb. 2013.
- [28] FERELLA, F., INNOCENZI, V. MAGGIORE, “Oil refining spend catalysts: A review of possible recycling technologies”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 108, pp. 10-20, Jan. 2016.
- [29] CUNHA A., SANTOS, L., SERGIO, M., *et al.*, “A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 3, pp. 805-809, Mar. 2011.
- [30] PINTO C, BUCHLER P, DWECK J., “Pozzolanic properties of a residual fcc catalyst during the early stages of cement hydration—evaluation by thermal analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, pp. 715-720, Mar. 2007.
- [31] ZORNOZA E, GARCÉS, P., PAYÁ, J., *et al.*, “Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst”, *Cement and Concrete Composites*. v. 39, n. 2, pp. 126-139, Feb. 2009.
- [32] SILVA, J., MACHADO, C. L., SOUSA, L. R., *et al.*, “Avaliação da temperatura e pressão na carbonatação de pastas de cimento contendo resíduo catalítico de UFCC em condições supercríticas”, Em: 23° *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 23 CBECIMAT, Foz do Iguaçu, Brasil, 4-8 de Novembro de 2018.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos. Rio de Janeiro, 2008.

- [34] COLLIER N.C., “Transition and decomposition temperatures of cement phases – a collection of thermal analysis data”, *Ceramics-Silikaty*, v. 60, pp. 338-343, Jul. 2016.
- [35] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais Pozolânicos- Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.
- [36] FÖLDVÁRI, M., *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest, Geological Institute of Hungary, 2011.
- [37] DWECK, J., PINTO, C., BÜCHLER, P. M., *et al.*, “Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, pp. 121-127, Jun. 2008.
- [38] GARDOLINSKI, J. E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH, F., “Comportamento térmico da caulinita hidratada”, *Química Nova*, v. 26, n. 1, pp. 30-35, Jan./Feb. 2003.
- [39] ALMEIDA, K., MARTINS, L., CARDOSO, D., “Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio”, *Química Nova*, v. 33, n. 5, pp. 1077-1081, May. 2010.
- [40] RIETVELD, H., “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of applied Crystallography*, v. 2, n. 2, pp. 65-71, Jun. 1969.
- [41] TOBY, B., VON DREELE, R., “GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, n. 2, pp. 544-549, Apr. 2013.
- [42] GOBBO, L., “Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland”, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, 2009.
- [43] AIEX, C., CAMPOS, G., DESHPANDE, A., *et al.*, “An experimental study on effects of static CO₂ on cement under high-pressure/high-temperature conditions”, In: *Offshore Technology Conference*. SPE, Houston, Texas, USA, pp. 04-07, May. 2015.
- [44] NELSON, E. B. *Well cementing*, 1 ed, Newnes, Elsevier Science, 1990.
- [45] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, API Recommended Practice 10B-2 - Recommended Practice for Testing Well Cements, second ed., Washington, 2013.
- [46] DWECK J., CUNHA, A. L., PINTO, C. A., *et al.*, “Thermogravimetry on calcined mass basis—hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 97, n. 1, pp. 85-89, Jul. 2009.
- [47] DWECK, J., MELCHERT, M.B.M, VIANA, M.M., *et al.*, “Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 113, n.3, pp. 1481–1490, Feb. 2013.
- [48] PACEWSKA B, WILINSKA I, BUKOWSKA M. “Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, pp. 71-78, Nov. 2004.
- [49] PAYÁ J., MONZÓ, J., BIRRACHEROM M. V., *et al.*, “Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue. Thermogravimetric analysis studies on PC3R-lime pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 7, pp. 1085-1091, Jul. 2003.
- [50] GÓMEZ, M., “Viabilidad científica, técnica y medioambiental del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico”, Tese de D.Sc., Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [51] ALLAHVERDI, A., MAHDAVAN, M., “Durability performance of rfcc spent catalyst-blended portland cement paste exposed to sea water attack”, *Ceramics-Silikaty*, v. 57, n. 4, pp. 305-312, Nov. 2013.
- [52] GALAN, I., GLASSER F. P., BAZA, D., *et al.*, “Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals”, *Cement and Concrete Research*, v. 74, pp. 68-77, Aug. 2015.
- [53] MARTINEZ-RAMIREZ, S., SANCHEZ-CORTES, S., GARCIA-RAMOS, J., *et al.*, “Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, pp. 2063-2068, Dec. 2003.
- [54] GARCÍA-GONZÁLEZ, C., HIDALGO, A., SAINZ, J. F., *et al.*, “Porosity and water permeability study of supercritically carbonated cement pastes involving mineral additions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, Mar. 2007.

[55] NYGAARD, R., “Well design and well integrity”, Energy and Environmental Systems Group, Institute for sustainable energy, environment and economy, University of Calgary, pp. 39, 2010.

[56] FARAHI, E., PURNELL, P., SHORT, N. R., “Supercritical carbonation of calcareous composites: Influence of curing”, *Cement and Concrete Composites*, v. 43, pp. 48–53, Oct. 2013.

ORCID

Cleice Lins Machado

<https://orcid.org/0000-0003-1966-5187>

Lucas Ribeiro de Sousa

<https://orcid.org/0000-0002-9598-772x>

Jerfferson Santos da Silva

<https://orcid.org/0000-0002-6238-0593>

Heloyza Martins Carvalho Andrade

<https://orcid.org/0000-0002-4904-4050>

Jardel Pereira Gonçalves

<https://orcid.org/0000-0003-3484-3869>