

6

Análise dos resultados

6.1.

Introdução

O presente capítulo apresenta a análise dos resultados dos ensaios de interação rocha-fluido, realizada através dos ensaios de imersão. Inicialmente são analisados os resultados dos ensaios de caracterização dos folhelhos e dos fluidos estudados. Em seguida, serão analisados os resultados dos ensaios físico-químicos dos folhelhos e dos fluidos, obtidos durante e após os ensaios de imersão.

6.2.

Análise dos resultados eletroquímicos dos fluidos obtidos durante a imersão

Na Tabela 37 estão apresentadas as variações dos resultados eletroquímicos obtidos durante os ensaios de imersão e no Apêndice 1, encontram-se os resultados dos ensaios eletroquímicos.

6.2.1.

pH

Os resultados dos ensaios de imersão em água indicam um aumento do pH das soluções durante a imersão. Este aumento tornou as soluções alcalinas. Sua variação máxima ocorreu durante a imersão do folhelho V, onde atingiu uma variação positiva de 1,98.

Durante a imersão em cloretos, sua variação também foi positiva, porém bem menor que o obtido com a água. A imersão do folhelho V em cloreto de potássio gerou um aumento de 0,85, assim como a imersão do folhelho A em 20% NaCl. Já a imersão do folhelho V em 30% CaCl_2 , resultante da imersão do folhelho V, gerou uma variação positiva ainda menor, de 0,43. Todas as imersões

em cloretos alcalinizaram as soluções. A variação do pH da solução de CaCl_2 quando comparada com a da água mostrou-se inferior em 78%.

As imersões do folhelho B-S em formiatos, cujas soluções já eram fortemente alcalinas, apresentaram pequenas variações, que foram positivas para as imersões em formiato de sódio, com variação máxima positiva de 0,32. Para as imersões do folhelho em solução de formiato de potássio e de cério, as variações foram negativas, porém, com valor máximo de 0,20. Esta variação em relação ao ocorrido com a imersão deste folhelho em água, mostrou-se inferior em 115%.

Em relação à solução de formiato de sódio, cuja variação na concentração foi de 10%, houve uma redução na variação do pH de 62%. A partir destes resultados pode-se concluir que as imersões com cloretos e formiatos funcionaram como soluções tampão, evitando que a interação gerasse grandes variações do pH.

Tabela 37 - Variação dos valores eletroquímicos das soluções durante a imersão.

Solução	Folhelho	D pH	D Eh (mV)	D CE (mS/cm)	D Salinidade (g/l)
H_2O	A	+1,62	-95	+1,83	0,4
	B	+1,49	-102	+2,46	0,6
	B-S	+1,33	-100	+4,06	1,2
	C	+1,57	-156	+1,28	0,2
	N	+1,45	-133	+3,56	1,0
	V	+1,98	-141	+0,56	0
20% KCl	A	+0,84	-9	-4,75	NR
	B	+0,62	-10	-5,92	NR
	B-S	+0,68	-18	-6,92	NR
	N	+0,66	-17	-7,75	NR
	V	+0,85	-14	-1,90	NR
20% NaCl	A	+0,85	+17	-2,46	NR
	B	+0,30	+13	-2,84	NR
	B-S	+0,68	+24	-3,59	NR
	N	+0,55	+23	-4,14	NR
	V	+0,69	+9	-1,21	NR
30% CaCl_2	A	+0,31	-16	-1,53	NR
	B	+0,19	-11	-1,87	NR
	B-S	+0,12	-15	-1,97	NR
	N	+0,06	-18	-2,10	NR
	V	+0,43	-14	-0,48	NR
20% KCOOH	B-S	-0,20	+24	-6,27	NR
20% NaCOOH	B-S	+0,32	+28	-1,21	NR
30% NaCOOH	B-S	+0,12	+23	-1,44	NR
30% CsCOOH	B-S	-0,15	+21	-4,76	NR

6.2.2.

Eh

Os resultados do Eh das soluções indicam que a imersão dos folhelhos em água gera uma redução de seus valores. Esta redução foi mais acentuada durante a imersão do folhelho V, cujo valor foi de -114mV . Estas diminuições não foram capazes de alterar o estado redutor das soluções.

A imersão dos folhelhos em cloreto de sódio fez com que houvesse aumento de seus valores, enquanto que as imersões em cloreto de cálcio e potássio apresentaram diminuições. As maiores variações ocorreram durante a imersão do folhelho B-S em cloreto de potássio, cujo valor foi de -18mV , e em cloreto de sódio, cujo valor foi de $+24\text{mV}$. A imersão do folhelho N em cloreto de cálcio apresentou variação de -18 mV .

Em relação à água, estas variações foram, respectivamente, de 118% menor para o fluido KCl, de 117% menor para o fluido CaCl_2 e de 76% menor para a solução de NaCl. Ambos foram resultados da imersão do folhelho B-S nestes fluidos.

A imersão do folhelho B-S em formiatos gerou um pequeno aumento do Eh das soluções, que se apresentavam inicialmente oxidantes. Este aumento foi mais acentuado durante a imersão do folhelho em 30% de NaCOOH , cuja variação foi de $+28\text{ mV}$. Este valor em relação ao obtido em água foi de 128% menor. Em relação à variação de 10% na concentração do formiato de sódio, ocorreu uma variação positiva de 7mV . Esta variação é muito pequena quando comparada com a variação da concentração. Estes resultados mostram que tanto os sais inorgânicos quanto os orgânicos reduziram as variações do Eh dos fluidos.

6.2.3.

Condutividade elétrica

Os ensaios de condutividade elétrica foram realizados com o intuito de estimar os teores de sais das soluções. Além dos teores, pode-se observar a direção do fluxo iônico e o tempo em que as reações físico-químicas ocorrem durante a imersão.

Ao contrário do que ocorrem com os valores de pH e Eh os resultados de condutividade não podem ser comparados em valores absolutos, pois os mesmos são formados pelos conjuntos de íons presentes nos fluidos. Estes íons apresentam valores de condutividade diferentes, o que dificulta a sua interpretação direta a partir de seus valores.

Por esta razão, foram utilizadas equações obtidas a partir de curvas de calibração dos fluidos utilizados, com o intuito de obter a concentração inicial e a variação iônica durante os ensaios de imersão.

Os resultados da condutividade elétrica indicam que a imersão dos folhelhos em água aumenta a condutividade elétrica da solução, o que indica o aumento de íons no fluido. Este aumento foi mais significativo durante a imersão dos folhelhos B-S e N.

As imersões em soluções salinas fizeram com que a condutividade dos fluidos diminuísse. Esta redução indica que houve um fluxo mais intenso de íons do fluido para o folhelho. Dos ensaios realizados com os cloretos, as maiores variações ocorreram durante a imersão dos folhelhos B-S e N. A imersão do folhelho B-S em formiatos também indicou reduções de condutividade. Estes resultados das imersões com os sais indicam que houve um fluxo mais intenso de íons do fluido para o folhelho.

Os resultados da condutividade elétrica indicam também que a migração iônica mais intensa ocorre durante as 24 horas iniciais de imersão. Após este período, começa a surgir a tendência de criação de um patamar de estabilização.

6.2.4. Salinidade

Os resultados da salinidade durante os ensaios de imersão só foram obtidos para os ensaios de imersão em água, devido à limitação de medição da sonda para teores de salinidade acima de 60g/l.

Os resultados indicam que houve um aumento do teor de sais na água. Este aumento foi, assim como na condutividade elétrica, maior nos folhelhos B-S e N, cujos valores atingiram, respectivamente, a 1,2 e 1,0g/l. Para os folhelhos C e V, estas variações foram bem menores. Em função da incapacidade da sonda de ler

valores inferiores à 100mg/l, a sonda não foi capaz de detectar a variação da salinidade no folhelho V.

As maiores variações dos resultados eletroquímicos, que incluíram os ensaios de pH, Eh, condutividade elétrica e salinidade ocorreram durante a imersão dos folhelhos B-S e N nas soluções ensaiadas.

Os resultados, que estão apresentados no Apêndice 1, também indicam que ao final dos ensaios de imersão, ocorrem tendências de surgirem patamares, com uma curva de sentido contrário ao comportamento anterior. Isto pode ser atribuído aos fenômenos de precipitação de elementos iônicos, combinação de íons e migração retardada.

Estas combinações são extremamente complexas pois depende das constantes dos produtos de solubilidade (Kps) de cada elemento, da temperatura, pressão e força iônica dos elementos.

6.3.

Análise dos resultados químicos obtidos durante a imersão

No Apêndice 1 estão apresentados os resultados das análises químicas realizadas com os fluidos. A partir da imersão em água, foram analisados os seguintes íons: sódio, potássio, cálcio, magnésio, silício, ferro, alumínio, estrôncio e bário. A imersão em cloretos e formiatos dificultou tanto a medição de cátions quanto de ânions nos fluidos, o que reduziu o número de elementos analisados. Nestas soluções salinas, foram analisados o sódio, o potássio, o cálcio, o magnésio, o estrôncio e o bário.

Os resultados indicam que a imersão em água gerou difusão dos íons oriundos do folhelho para a água. Dos elementos químicos analisados, as maiores variações ocorreram com o sódio, o potássio, o cálcio e o silício, sob a forma de cloretos e sulfatos. Foram identificados também, com teores bem menores, o alumínio, o estrôncio, o bário, o magnésio e o ferro.

A difusão iônica também ocorreu nos ensaios de imersão com os sais inorgânicos e orgânicos, porém, gerando variações iônicas mais intensas. Os resultados indicam que, devido ao teor mais elevado do cátion predominante no fluido, o fluxo iônico destes íons ocorreu em direção ao folhelho. Por outro lado,

os cátions que não se encontravam nos fluidos e que faziam parte dos folhelhos, migravam em direção ao fluido. Com isto, pode-se concluir que a direção e a intensidade dependem do teor de cada íon presente nos meios.

Os resultados das variações químicas catiônicas e aniônicas totais estão apresentados nas Figuras 85 (cátions das águas), Figura 86 (ânions da água), Figura 87 (cátions em 20% NaCl), Figura 88 (cátions em 20% KCl), Figura 89 (cátions em 30% CaCl₂) e Figura 90 (cátions nos sais orgânicos durante os ensaios de imersão com o folhelho B-S).

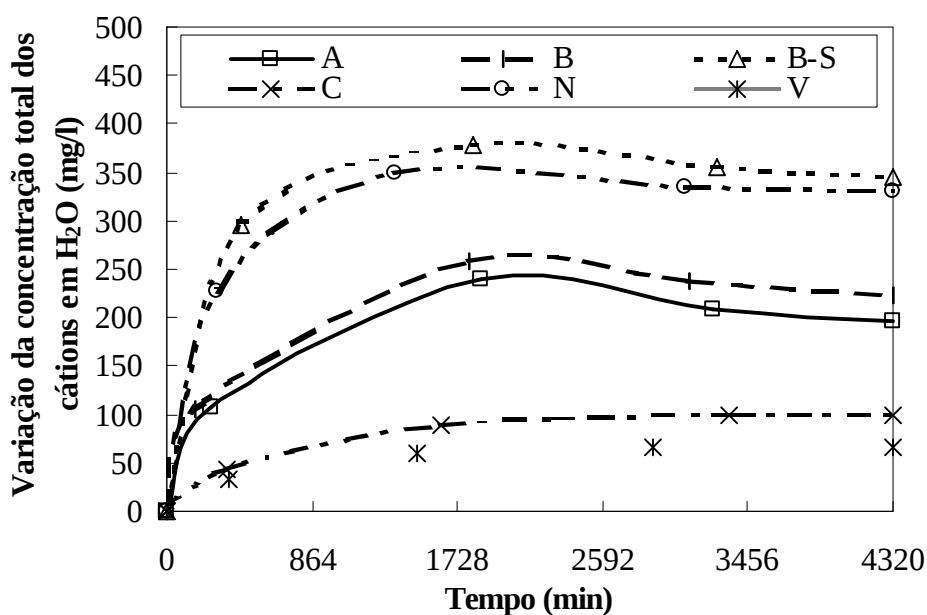


Figura 85 – Variação da concentração de cátions em água.

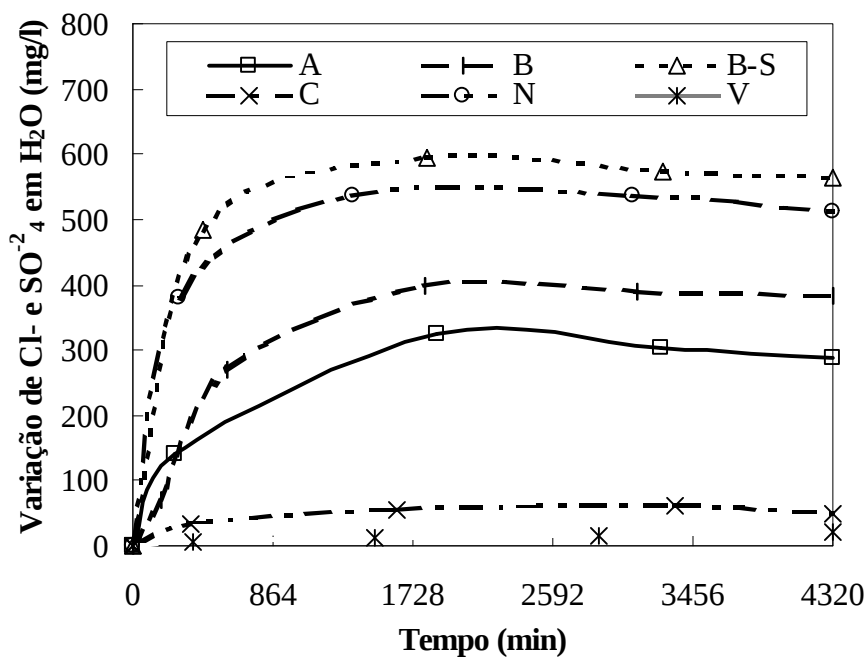


Figura 86 – Variação de cloretos e sulfatos em água.

Em relação aos folhelhos ensaiados, estes processos difusivos foram mais intensos com os folhelhos de origem *offshore*, principalmente os folhelhos B-S e N. Os resultados indicam também que com o passar do tempo, os teores de alguns íons sofreram reduções durante a imersão. A redução dos valores dos teores dos íons está relacionada aos processos de precipitação de elementos iônicos e pela combinação de íons com outros íons e gerando moléculas. A partir dos valores dos íons medidos nos fluidos, pode-se concluir que os folhelhos B-S e N são os que apresentam as maiores variações de seus teores e, com isto, podem ser considerados os mais reativos.

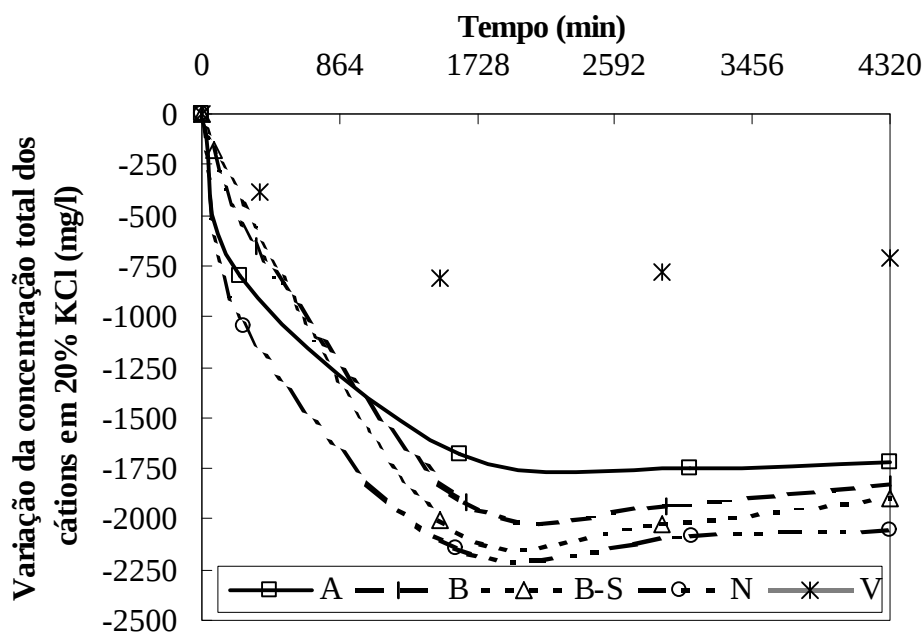


Figura 87 – Variação da concentração de cátions em solução de 20% NaCl.

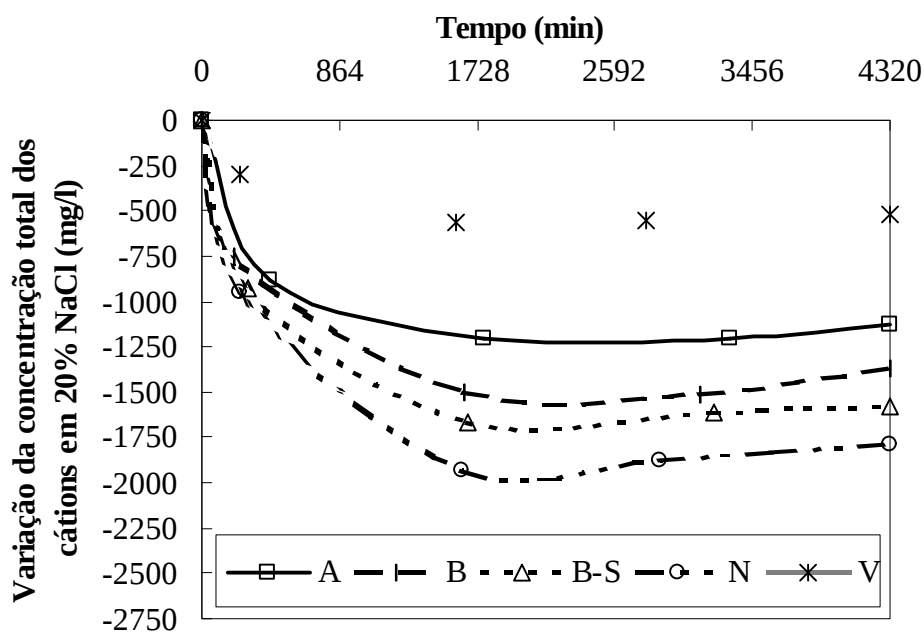


Figura 88 – Variação da concentração de cátions em solução de 20% KCl.

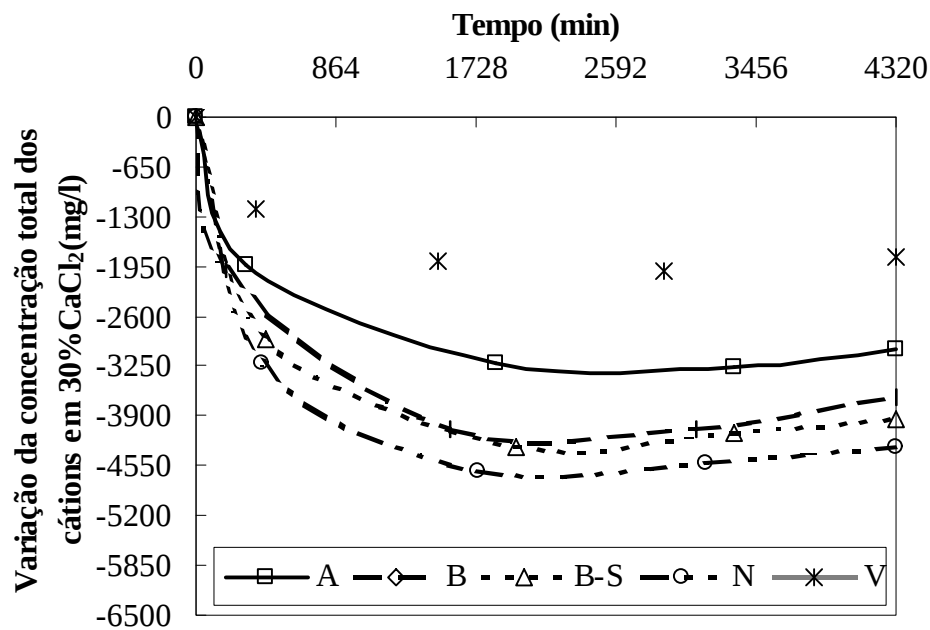


Figura 89 - Variação da concentração de cátions em solução de 30% CaCl₂.

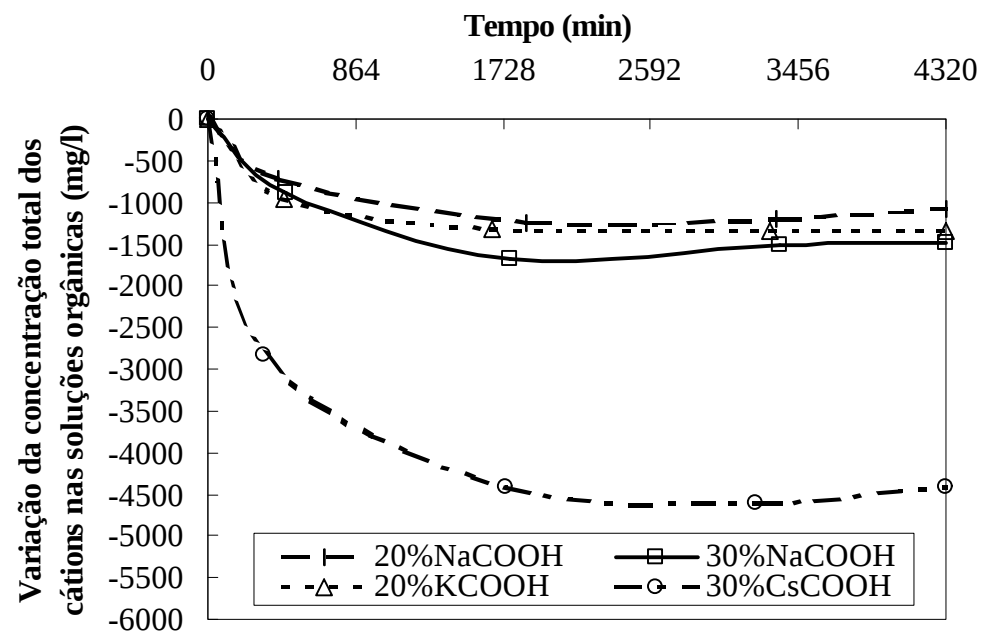


Figura 90 - Variação da concentração de cátions nos fluidos orgânicos, realizados através da imersão do folheto B-S nestes fluidos.

6.4.**Comparação dos valores de concentração obtidos por condutividade elétrica e por análise química**

A medição do teor dos elementos foi obtida através das análises químicas. Alguns elementos não puderam ser quantificados devido à presença dos cloretos e formiatos em elevadas concentrações. Com a diminuição do número de elementos químicos analisados, o valor da difusão medida ficou reduzido.

Em função destas limitações, utilizou-se a condutividade elétrica para se estimar tais processos durante a imersão, além de ter sido empregada para obter o teor dos elementos durante a preparação dos fluidos. Na Tabela 38, estão analisados, comparativamente, os resultados dos teores dos íons nas soluções e as variações ao final dos ensaios de imersão através das duas técnicas.

Tabela 38 - Obtenção da concentração inicial e de sua variação durante a imersão determinada pela condutividade elétrica (CE) e análises químicas (AQ).

Solução	Folhelho	Conc. inicial por CE (%)	D conc. por CE (%)	Conc. inicial por AQ (%)	D conc. por AQ (%)
H ₂ O	A	0	0,093	0	0,020
	B	0	0,123	0	0,022
	B-S	0	0,202	0	0,034
	C	0	0,064	0	0,009
	N	0	0,167	0	0,033
	V	0	0,027	0	0,006
20% KCl	A	20,693	-0,276	20,120	-0,172
	B	20,927	-0,350	20,277	-0,183
	B-S	20,403	-0,400	20,034	-0,190
	N	20,519	-0,448	20,091	-0,205
	V	20,635	-0,112	20,077	-0,071
20% NaCl	A	20,849	-0,236	20,173	-0,112
	B	20,562	-0,269	20,115	-0,137
	B-S	20,753	-0,342	20,145	-0,157
	N	20,657	-0,392	20,130	-0,178
	V	20,753	-0,116	20,142	-0,051
30% CaCl ₂	A	28,510	-0,684	29,872	-0,303
	B	29,043	-0,944	30,123	-0,364
	B-S	29,039	-0,978	30,107	-0,395
	N	29,686	-1,226	30,041	-0,431
	V	30,610	-0,502	30,010	-0,182
20% KCOOH	B-S	20,160	-0,573	20,02	-0,134
20% NaCOOH	B-S	19,393	-0,497	20,010	-0,108
30% NaCOOH	B-S	27,210	-1,263	29,872	-0,148
30% CsCOOH	B-S	29,665	-0,878	30,073	-0,440

Para obter os valores das concentrações das soluções por condutividade elétrica, foram utilizadas as equações de calibração apresentadas no Capítulo 4. Em função da inexistência de uma curva de calibração para a água, utilizou-se a curva de calibração do cloreto de sódio, devido à predominância deste cátion durante os ensaios de imersão.

Os resultados indicam que a condutividade elétrica pode ser utilizada para medir teores de sais de soluções, uma vez que seus valores se aproximam dos obtidos através das análises químicas.

Os resultados mostram que para a grande maioria dos resultados (60%), sua diferença foi inferior a 0,3% na concentração e para apenas 4% das amostras ensaiadas, a diferença foi superior a 1% na concentração.

6.5.

Propriedades dos fluidos após a imersão

A seguir, serão apresentados os resultados das análises dos fluidos. Foram estudadas variações em sua densidade, viscosidade, atividade química e análise visual do fluido ao final dos ensaios de imersas. Os resultados das propriedades dos fluidos obtidas antes e após a imersão, estão apresentados no Apêndice 2.

6.5.1.

Densidade das soluções

Na Figura 91, encontra-se a análise dos resultados das variações da densidade das soluções.

Os resultados indicam que a imersão em água fez com que a densidade das soluções aumentasse. Este aumento foi muito pequeno, atingindo valores de 0,0967% para o folhelho N e de 0,134% para o folhelho B-S. Ele se deve ao incremento de partículas sólidas em suspensão e pelos sais dos poros e da matriz da rocha, que migraram para a água. Este fenômeno pôde ser comprovado através do aumento dos elementos determinados pelas análises químicas dos fluidos.

Em presença de cloretos e formiatos, as soluções tiveram uma perda de suas densidades. Isto pode ser explicado devido à difusão em que íons migraram do

fluido para o folhelho. Esta variação foi também comprovada pelas análises químicas dos fluidos.

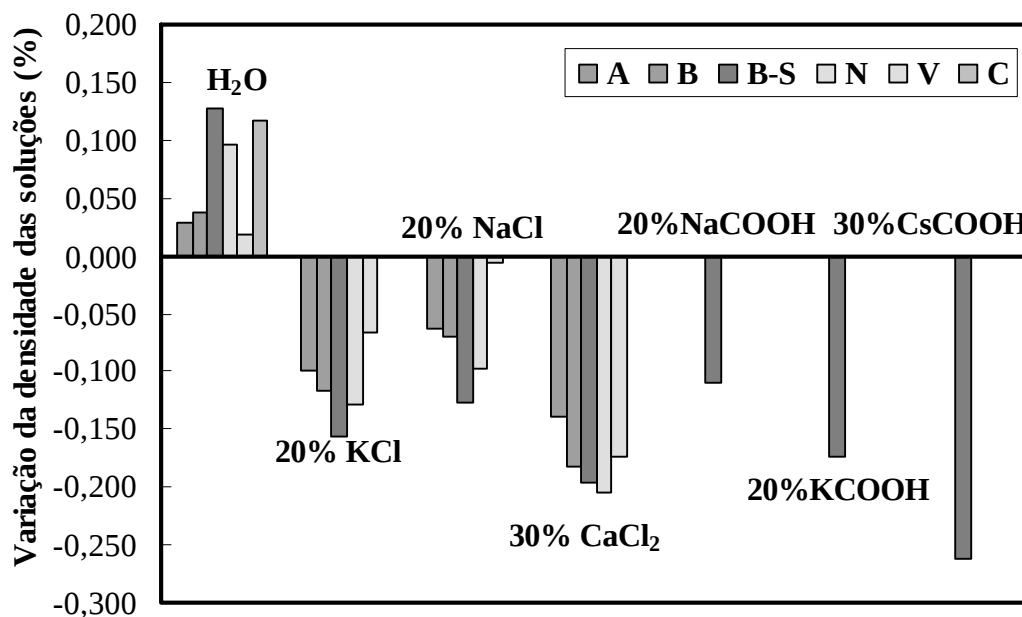


Figura 91 – Variação da densidade dos fluidos em função do tipo de folhelho e fluido utilizado na imersão.

Os resultados da imersão com cloretos indicam que as maiores variações de densidade ocorreram com o cloreto de cálcio, seguidas do cloreto de potássio e por último, do cloreto de sódio. Em relação aos folhelhos, as maiores variações ocorreram com os folhelhos B-S e N.

A imersão do folhelho B-S nos sais orgânicos indicou uma redução de 0,26% na densidade do formiato de cézio, seguido da redução de 0,173% da densidade do formiato de potássio e de 0,109% na solução de 20% de NaCOOH. Deve-se observar também que apesar de terem sido registradas variações negativas em suas densidades, elas foram pequenas em termos percentuais. Na Figura 92, encontram-se também os resultados da variação de densidade do formiato de sódio a 20% e 30% de concentração.

Os resultados mostram que o aumento da concentração reduz a densidade do fluido, que apresentou uma variação de 111% em relação ao valor obtido a 20%, apesar de continuar a ser muito pequena. Estes resultados indicam que os fluidos salinos perdem, devido à difusão, densidade quando em contato com os folhelhos.

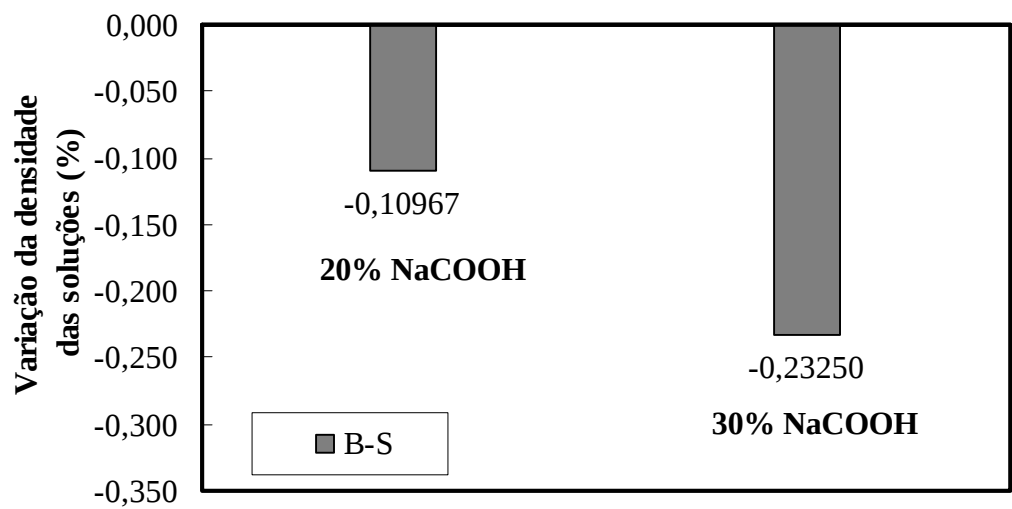


Figura 92 – Variação da densidade da solução de formiato de sódio em função da concentração.

6.5.2.
Viscosidade das soluções

Na Figura 93, encontram-se as análises dos resultados do efeito da imersão nas viscosidades dos fluidos.

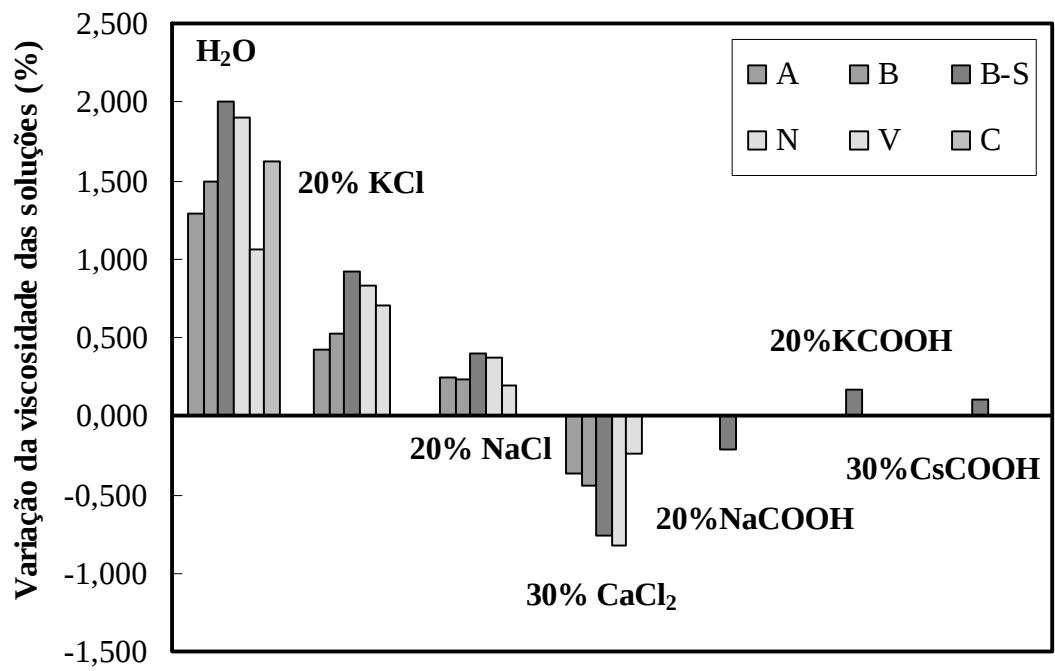


Figura 93 - Variação da viscosidade dos fluidos em função do tipo de folhelho e fluido de imersão.

Os resultados indicam que as soluções de água, cloreto de potássio, cloreto de sódio e formiato de potássio, sofrem aumento de seus valores devido à imersão dos folhelhos. Estes aumentos foram mais significativos durante a imersão em água. Eles podem ser atribuídos a presença de íons e moléculas de viscosidades elevadas, oriundas da matriz da rocha e do fluido dos poros.

Em solução de água, a viscosidade do fluido ao interagir com o folhelho B-S atingiu o valor de 2,00%. Dentre os cloretos, o maior aumento ocorreu durante a imersão do folhelho B-S em cloreto de potássio, que atingiu o valor de 0,92% e dentre os formiatos, o maior aumento ocorreu durante a imersão do folhelho B-S em 20% de KCOOH, que atingiu o valor de 0,16%.

Ao imergirem os folhelhos em cloreto de cálcio e em formiato de sódio, pôde-se observar variações negativas em seus valores de viscosidade. A maior variação ocorreu com o folhelho N, cuja redução foi de 0,819% e para o formiato de sódio a 20%, foi de 0,214%. Na Figura 94, estão apresentados os resultados dos formiatos de sódio a 20% e 30% de concentração.

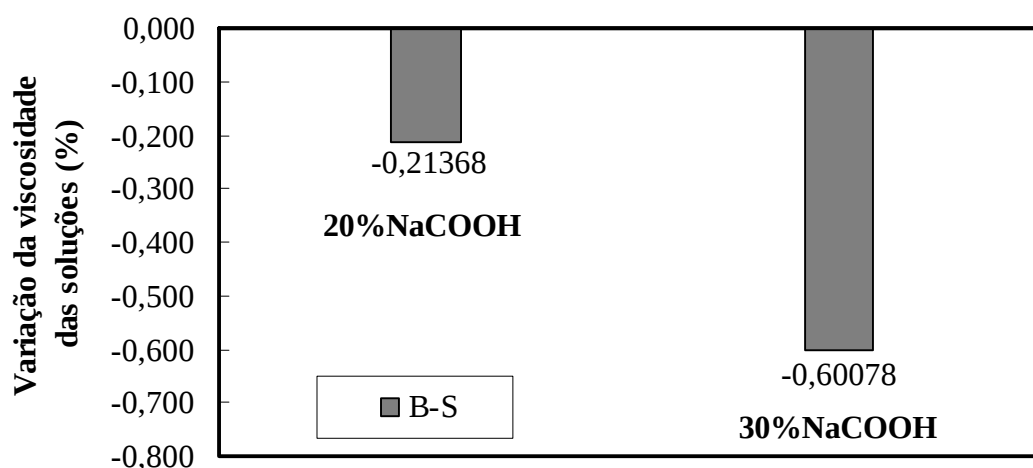


Figura 94 – Variação da viscosidade da solução de formiato de sódio em função da concentração.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o incremento de 10% na concentração do formiato de sódio fez com que houvesse uma redução da viscosidade existente entre os dois valores, que atingiu a 181,69%. Estes resultados indicam que os formiatos são mais eficientes para inibir variações de viscosidade dos fluidos que os cloretos, apesar de ambos reduzirem, em relação aos ensaios com água, a variação das viscosidades. Além disto, pode-se concluir

que a viscosidade é um pouco mais suscetível à variação do que à densidade dos fluidos, pois seus valores médios atingem a 2,00%.

6.5.3.

Atividade química das soluções

Na Figura 95, encontram-se as análises dos resultados do efeito da imersão na atividade química dos fluidos. Por limitações do volume de amostras armazenadas, só foram realizados ensaios com os fluidos oriundos da interação com o folhelho B-S.

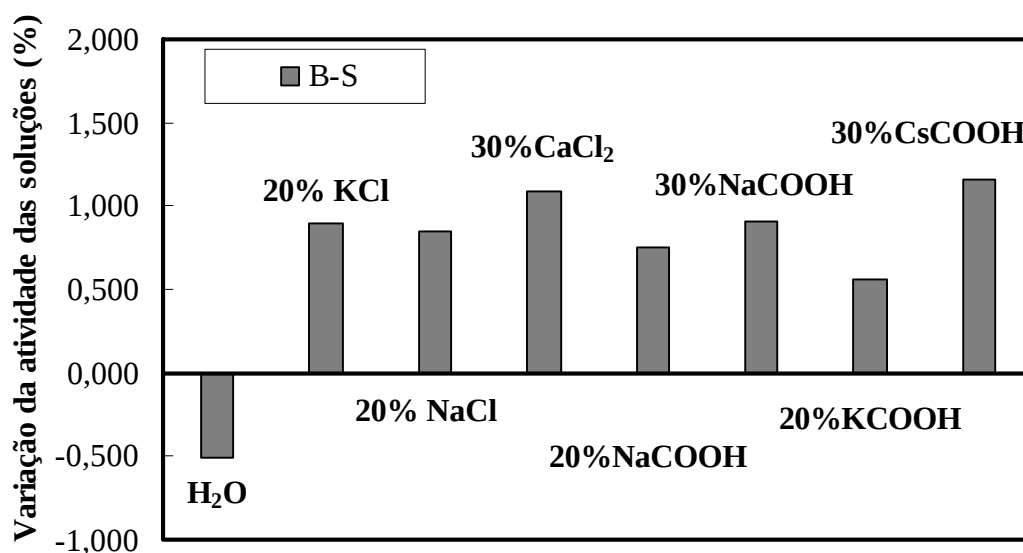


Figura 95 - Variação da atividade química dos fluidos após os ensaios de imersão com o folhelho B-S.

O resultado do ensaio de imersão em água fez com a atividade química da solução sofresse redução. Esta redução se deve ao aumento dos íons e moléculas em solução, que por apresentarem atividades químicas menores, fizeram com as atividades da água sofressem redução, que atingiu variação negativa de 0,508%.

Em presença de sais orgânicos e inorgânicos ocorreram aumentos das atividades destas soluções, que pode ser atribuída à perda de sais dos fluidos. As maiores variações ocorreram com as soluções à base de cloreto de cálcio e de formiato de cézio. Além disto, estes íons apresentam grandes variações de suas atividades quando sofrem pequenas alterações em suas concentrações. A imersão em cloreto de cálcio fez com que a atividade da solução aumentasse 1,09% e em

formiato de cézio, esta variação foi de 1,16%. A variação de 10% na concentração do formiato de sódio fez com que a atividade química apresentasse variação positiva de 20,87%.

Os resultados indicam que a imersão em sais orgânicos e inorgânicos aumenta as atividades químicas das soluções cuja variação máxima foi de 1,16%.

6.5.4. Análise visual dos fluidos

Na Tabela 39, estão apresentadas as análises dos resultados de visualização das amostras dos fluidos. Estas análises visaram identificar visualmente, a intensidade com que as partículas sólidas se encontram em suspensão, sem no entanto quantificar tais elementos. A interpretação dos resultados é oriunda apenas da observação visual. Estas partículas são originadas das frações finas do folhelho (silte e argila), de elementos presentes nos poros, como os sais e agentes cimentantes que foram solubilizados.

Os resultados indicam que a imersão em água gerou diferentes níveis de dispersão das partículas nas soluções. A partir da observação visual constata-se que a imersão em água gerou dispersões mais elevadas de partículas sólidas que os fluidos salinos.

Tabela 39 - Análise visual das soluções após a imersão.

Solução	Folhelho					
	A	B	B-S	C	N	V
H ₂ O	M	M	A	A	B	MB
20% NaCl	MB	MB	MB	-	MB	MB
20% KCl	MB	MB	MB	-	MB	MB
30% CaCl ₂	MB	MB	MB	-	MB	MB
20% NaCOOH	-	-	MB	-	-	-
30% NaCOOH	-	-	MB	-	-	-
20% KCOOH	-	-	MB	-	-	-
30% CsCOOH	-	-	B	-	-	-

A = alta; M = média; B = baixa; MB = muito baixa.

Esta dispersão está relacionada à ausência de agentes floclulantes na água, além dela ser um excelente solvente eletrolítico. O baixo pH da água também contribui, pois ainda solubiliza com mais facilidade os agentes cimentantes das

rochas sedimentares, como a calcita e a sílica. A atração da água por partículas carregadas eletricamente (partículas finas, principalmente argilominerais), se deve à estrutura assimétrica e ao seu caráter polar, que facilita ligações químicas destes elementos presentes no folhelho para o fluido.

Os resultados indicam que estas dispersões foram mais intensas nos folhelhos B-S e C. Estes resultados estão relacionados ao elevado teor de finos do folhelho B-S e pelo baixo grau de saturação do folhelho C, que sofreu um intenso processo de expansão e hidratação de seus argilominerais.

Esta dispersão foi menor no ensaio realizado com o folhelho V, que pode ser atribuída à baixa fração de finos e a forte cimentação e compactação deste folhelho.

A imersão em cloretos tornou a dispersão muito baixa, uma vez que os cloretos são poderosos agentes floclulantes dos argilominerais. A imersão em presença do formiato de cézio não foi tão eficiente, uma vez que este elemento orgânico não é um forte agente floclulador, porém, grande parte da dispersão foi reduzida, devido ao elevado teor do íon existente nele.

6.6.

Propriedades dos folhelhos após a imersão

A seguir serão apresentadas as análises dos resultados dos ensaios realizados com os folhelhos após a imersão, onde os resultados estão presentes no Apêndice 3. Foram analisadas mudanças no teor de umidade, na atividade química, na capacidade de troca catiônica, na composição química da matriz da rocha e no fluido dos poros, na textura e estrutura, no pH e realizada uma análise visual da superfície das amostras ensaiadas, que incluiu análise macro e microestrutural e a quantificação da perda de massa das amostras.

6.6.1.

Teor de umidade

Na Figura 96, estão plotadas, em termos percentuais, as variações dos teores de umidade em função dos tipos de amostras e das soluções de imersão.

Os resultados indicam que a imersão em água eleva o teor de umidade das amostras, atingindo variações de 63,11% para o folhelho V e de 57,80% para o folhelho C. As variações mais acentuadas nestes folhelhos se devem a não saturação destas amostras, devido ao encontro com um fluido molhante.

Para os folhelhos mais bem preservados, estas variações foram bem menores, porém, continuaram com valores elevados. Para o folhelho B-S, houve um aumento de 22,15% e para o folhelho N, de 12,96%.

A imersão em cloretos e em formiatos reduziu o teor de umidade das amostras, com exceção do folhelho V, que ao ser imerso nos sais inorgânicos, apresentaram uma elevação de seu teor de umidade. Este aumento se deve à hidratação do folhelho em função da água associada aos íons e da própria solução, atraídas pelo baixo grau de saturação da amostra. Apesar de ocorrer hidratação, esta se apresentou bem menor que a hidratação causada pela água, sendo a sua variação, em média, de 94,12% menor do que a hidratação ocorrida durante a imersão em água.

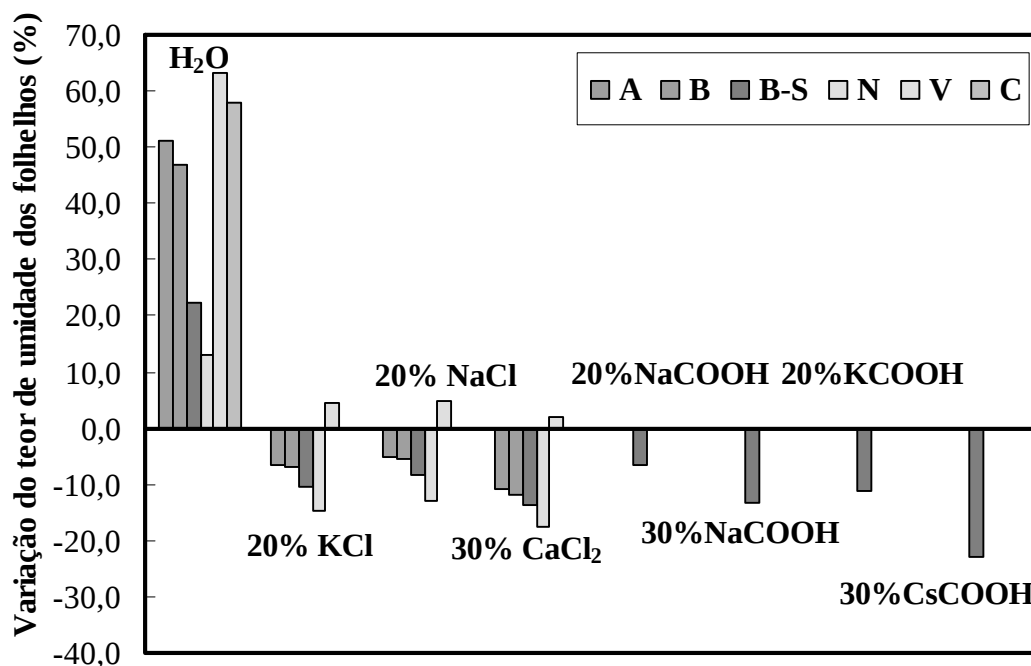


Figura 96 – Variação do teor de umidade dos folhelhos em função dos ensaios de imersão.

As variações do teor de umidade se devem ao processo osmótico em que, a água das amostras migrou de um meio de menor concentração iônica para um meio de maior concentração iônica. Deve-se observar que as desidratações das

amostras ao serem imersas em soluções salinas foram intensas nos folhelhos que possuíam os maiores teores de umidade natural, no caso os folhelhos B-S ($w=26,4\%$) e N($w=36,5\%$).

Além disto, esta desidratação foi mais acentuada nas imersões com soluções que possuíam as maiores concentrações iônicas. Para o folhelho N, imerso em solução de solução de $30\%CaCl_2$ esta redução foi de $17,51\%$. Para o folhelho B-S, imerso em solução de $20\% NaCOOH$ e 30% de $CsCOOH$ as reduções foram, respectivamente, de $6,52\%$ e $22,99\%$. Em relação ao gradiente de concentração existente entre a solução de formiato de sódio, pode-se concluir que esta variação positiva de 10% , gera uma redução da umidade de $102,17\%$.

Os resultados mostram a eficiência da imersão em soluções salinas para evitar o influxo de água do fluido para o folhelho.

6.6.2. pH

Na Figura 97, estão apresentadas as análises dos resultados da variação do pH dos folhelhos após as imersões.

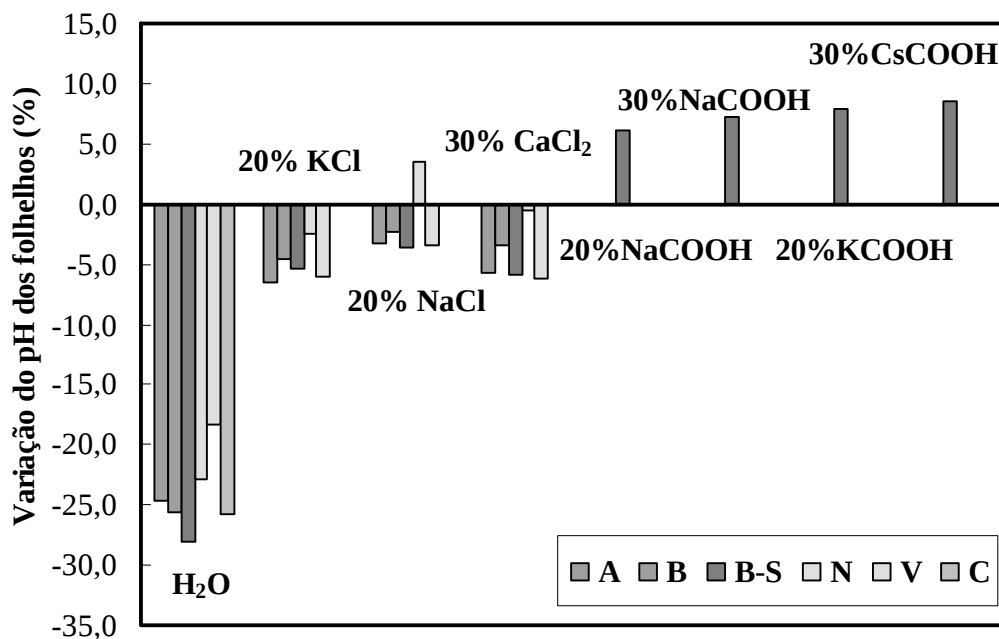


Figura 97 - Variação do pH dos folhelhos em função dos ensaios de imersão.

Os resultados indicam uma redução do pH das amostras, após a imersão em água e cloretos (com exceção do folhelho N após a imersão em 20% NaCl) e um aumento do pH do folhelho B-S, após a imersão em formiatos.

Tanto a redução quanto o aumento se deve à penetração de água e sais presentes nos fluidos para o interior dos folhelhos e pela saída de sais dos poros, pela dissolução dos agentes cimentantes e de mudanças dos íons nas bases dos argilominerais. Em função do processo osmótico gerado pelo gradiente químico, a penetração da água do fluido, cujo pH era pequeno, fez com que o folhelho tivesse uma redução de seus valores. A imersão em sais, que desidratou os folhelhos, fez com que a penetração dos sais do fluido influenciasse o pH das amostras. Através desta penetração, a imersão do folhelho nos sais gerou variações menores do pH das amostras, tornando-as mais próximas de seus valores originais.

Em relação aos ensaios com água, a redução do pH do folhelho B-S atingiu o valor de 27,98% e para o folhelho B-S, imerso em cloreto de cálcio, este valor foi de 5,90%. Para o folhelho B-S, imerso em 30% CsCOOH, a variação foi positiva e de 8,57%. Ao se analisar a variação de concentração do formiato de sódio, que foi de 10%, verifica-se que o pH variou positivamente em 1,08%.

Com isto, pode-se concluir que o pH dos folhelhos é muito influenciado pela imersão, cujos valores podem atingir variações da ordem de 27,98%.

6.6.3. Atividade química dos folhelhos

A partir das análises dos resultados, apresentadas na Figura 98, os resultados indicam que a atividade química dos folhelhos aumenta após a imersão em água. Este aumento ocorreu de forma mais intensa com os folhelhos C (4,65%) e V (5,17%) e está relacionado com a redução do teor de sais dos poros e pelo aumento do teor de umidade. Como estes folhelhos se encontram sob baixos graus de saturação, suas variações de umidade foram maiores.

A imersão dos folhelhos com os sais reduziu a atividade química das amostras. Esta redução pode ser explicada pelo influxo de sais na amostra, cujos íons, apresentam atividades químicas menores. Exceção ocorreu com o folhelho V, cujos valores de atividade após a imersão aumentaram. Isto pode ser explicado

pelo influxo de água associada aos íons, que gerou a hidratação das partículas, porém este aumento atingiu o valor máximo de 0,67% (imersão em 20% KCl).

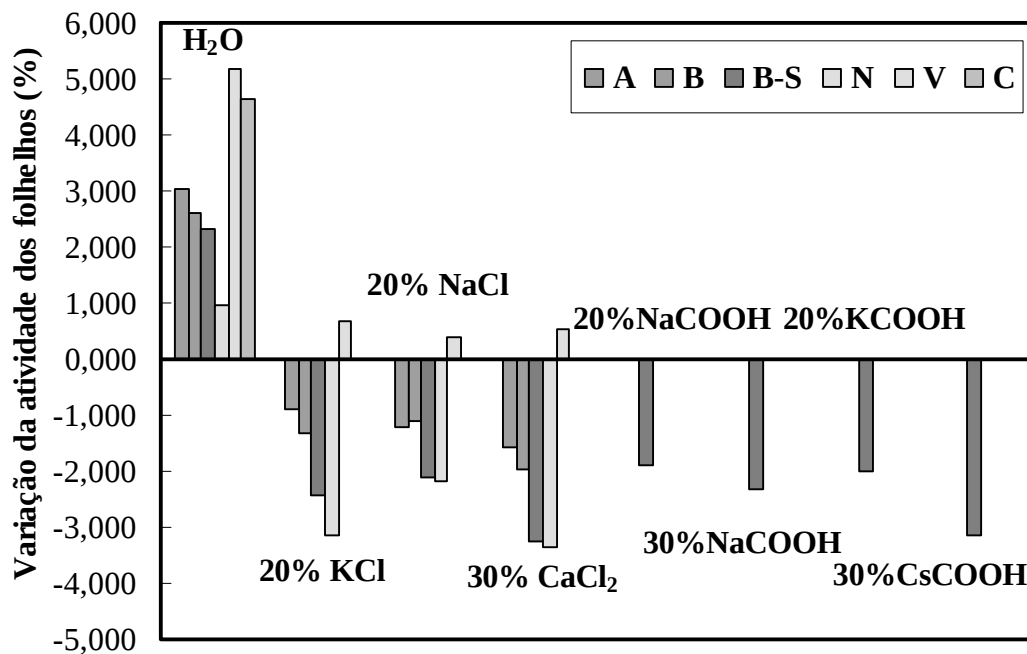


Figura 98 – Variação da atividade química dos folhelhos após a imersão.

As maiores variações negativas de atividade química ocorreram com a imersão do folhelho N em 30% CaCl₂, cujo valor atingiu a variação negativa de 3,35% e do folhelho B-S em 30% CsCOOH, cuja variação atingiu o valor de 3,14%. Estas elevadas variações se devem às mudanças nas atividades das soluções ensaiadas para. O resultado do gradiente químico existente entre a solução de 20% NaCOOH e a de 30% NaCOOH indicou uma redução da atividade química da rocha com o aumento da concentração. Para o gradiente químico de 10%, a atividade sofreu uma redução de 0,42%.

Estes resultados indicam também a importância de se utilizar amostras saturadas, pois a não-saturação gera hidratações elevadas e variações inadequadas dos resultados das atividades.

Além disto, os resultados mostram que a interação altera significativamente os resultados das atividades químicas dos folhelhos, atingindo o valor de 5,17% (folhelho C, após a imersão em água).

6.6.4. Atividade química dos fluidos dos poros

A seguir, na Figura 99, estão apresentadas as análises dos resultados das atividades químicas dos fluidos dos poros. O fluido dos poros se comporta como uma solução química, cuja atividade química final da solução depende diretamente das atividades de cada íon presente no fluido. Os resultados indicam que a imersão em água aumenta a atividade dos fluidos dos poros e a imersão em soluções salinas diminui.

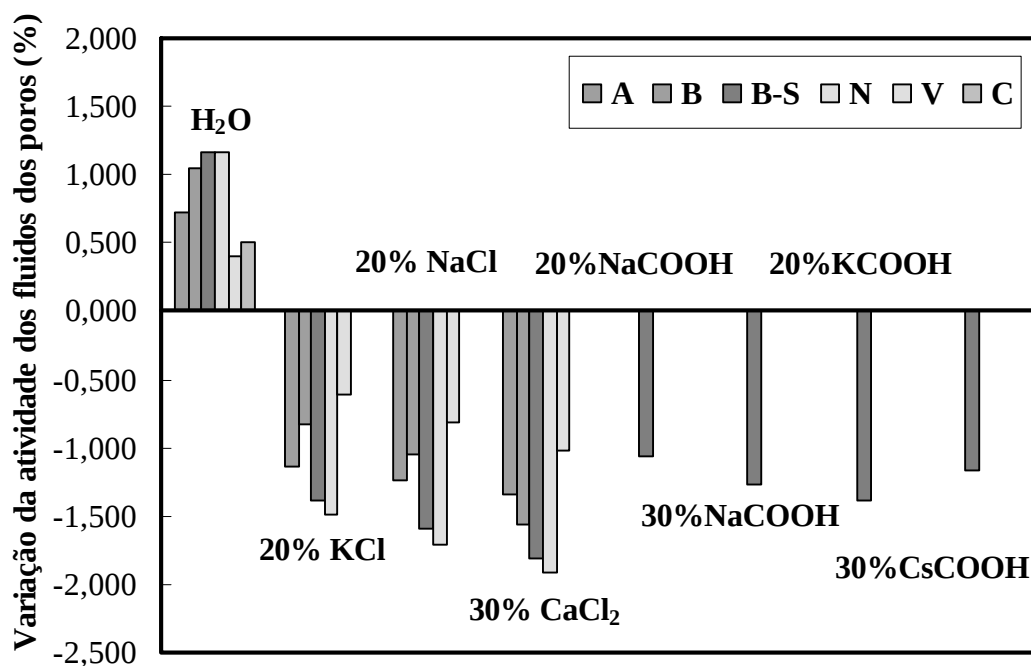


Figura 99 - Variação da atividade química dos fluidos dos poros dos folhelhos após a imersão.

As maiores variações positivas ocorreram com as soluções dos folhelhos B-S e N, que atingiram variações de, respectivamente, 1,16% e de 1,17%. Estes aumentos são oriundos da perda de sais dos poros destes folhelhos, que reduziram as suas concentrações, aumentando assim a atividade química do fluido.

Após a imersão em cloretos e formiatos, ocorre uma diminuição da atividade dos sais dos poros, devido à difusão de íons dos fluidos para os poros. Esta difusão aumenta as concentrações iônicas e reduz, com isto, a atividade dos poros.

As reduções mais intensas ocorreram com a imersão dos folhelhos B-S e N no cloreto de cálcio, cujas variações foram, respectivamente, de 1,80% e 1,90%. Em relação aos formiatos, estas reduções atingiram, para o folhelho B-S, o valor de 1,38% ao ser imerso em formiato de cézio. Estas reduções se devem às maiores difusões de íons destes sais nos poros, que apresentam, em relação a outros fluidos, as maiores variações de atividade química. Os resultados dos formiatos de sódio, cuja variação na concentração foi de 10%, indicou uma variação negativa de 0,21% da concentração de 30% em relação à concentração de 20%.

6.6.5. Capacidade de troca catiônica

Na Tabela 40, estão apresentadas as variações nas capacidades de troca catiônica dos folhelhos obtidas através das técnicas do azul de metileno e do acetato de amônia. Os resultados indicam que a imersão em água não afeta os valores de troca catiônica, pois as variações são muito pequenas, atingindo o valor de 0,49meq/100g após a imersão do folhelho C em água.

A imersão com os sais indicou uma redução do CTC dos folhelhos causada pela adsorção dos íons pelos argilominerais. Esta redução foi mais acentuada nos folhelhos com maiores teores de argilominerais e ricos em argilominerais reativos, como o folhelho B-S e o folhelho N. Deve-se observar que o comportamento foi o mesmo tanto pela técnica do azul de metileno quanto pela técnica do acetato de amônia.

Os resultados indicam que ao mesmo tempo em que os folhelhos adsorvem os íons predominantes existentes nos fluidos, eles perdem outros cátions intercambiáveis, principalmente o sódio, potássio, cálcio e magnésio.

Houve pouca variação nos teores de estrôncio e bário dos argilominerais, causada pelo baixo teor dos cátions nos argilominerais. A perda destes íons foi maior que a adsorção do íon predominante no fluido, fato este que gerou a redução na capacidade de troca catiônica dos folhelhos.

Dos fluidos ensaiados, as soluções onde o potássio é o cátion predominante (cloreto de potássio e formiato de potássio) foram as que mais alteraram os valores de CTC das amostras. Estas alterações elevadas se devem à adsorção pelos argilominerais deste íon. A imersão dos folhelhos B-S e N em solução de cloreto

de potássio, aumentou os teores de potássio nas bases intercambiáveis, em 3,7meq/100g e 2,7meq/100g. Além destas variações, estas amostras sofreram reduções de sódio, cálcio, magnésio, estrôncio e bário de 7,45 meq/100g no folhelho B-S e de 7,07meq/100g no folhelho N.

Tabela 40 - Variação do CTC e dos íons intercambiáveis dos folhelhos após os ensaios de imersão.

Folhelho	Solução	MBT – CTC (meq/100g)		Acetato de amônio – fração total (meq/100g)						
		Fração total	Fração argila	CTC	Cátions intercambiáveis					
					Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺
A	H ₂ O	0,63	-0,93	-0,15	-0,2	0,2	-0,3	0,1	0,05	0
	20% KCl	-1,57	-4,07	-2,17	-2,4	0,7	-0,4	-0,3	0,18	0,05
	20% NaCl	-1,87	-4,69	-1,03	1,1	-0,8	-1,1	-0,5	0,19	0,08
	30% CaCl ₂	-0,94	-3,75	-2,23	-2,2	-0,6	1,2	-0,8	0,12	0,05
B	H ₂ O	0,32	0,94	-0,13	-0,3	0,1	0,1	-0,1	0,07	ND
	20% KCl	-1,25	-1,88	-1,95	-2	1,5	-1,2	-0,5	0,17	ND
	20% NaCl	-1,56	0	-1,25	0,6	-0,3	-1,4	-0,3	0,09	ND
	30% CaCl ₂	-1,88	-0,63	-1,75	-2,2	-0,4	1,1	-0,4	0,1	ND
B-S	H ₂ O	-8,46	-5,95	0,42	0,3	-0,2	0,3	0,1	-0,03	-0,05
	20% KCl	-11,91	-8,14	-3,45	-4,2	3,7	-1,9	-1,2	0,14	0,01
	20% NaCl	-10,34	-9,71	-2,25	3,2	-1,7	-2,7	-1,3	0,17	0,08
	30% CaCl ₂	-9,09	-7,2	-3,01	-3,1	-1,4	2,4	-1,1	0,13	0,06
	20% NaCOOH	-11,28	-8,77	-3,24	3,1	-1,6	-3,6	-1,2	-0,02	0,08
	30% NaCOOH	-11,6	-10,96	-3,44	3,5	-1,3	-4,3	-1,4	0,02	0,04
	20% KCOOH	-10,66	-11,28	-4,47	-3,8	3,7	-3,5	-1	-0,03	0,16
	30% CsCOOH	-9,72	-10,02	-1,89	-0,7	0,1	-0,8	-0,5	-0,03	0,04
C	H ₂ O	-4,7	-6,28	-0,49	-0,3	0,1	-0,2	-0,06	0,01	-0,04
N	H ₂ O	3,76	1,26	-0,24	-0,2	-0,1	-0,1	0,2	-0,03	-0,01
	20% KCl	-0,63	-3,44	-4,23	-5,3	2,7	-0,5	-1,2	0,01	0,06
	20% NaCl	4,07	1,26	-2,08	3	-3,4	-0,6	-1,2	0,03	0,09
	30% CaCl ₂	-1,25	-4,07	-5,3	-2,8	-2,3	1,1	-1,3	-0,02	0,02
V	H ₂ O	4,08	5,02	-0,21	0,2	-0,3	-0,1	-0,01	0	0
	20% KCl	2,2	2,51	-1,15	-0,4	1	-1,5	-0,31	0,01	0,05
	20% NaCl	0,95	4,39	-1,09	0,4	-0,5	-0,9	-0,18	0,01	0,08
	30% CaCl ₂	1,57	2,82	-0,61	-0,5	-0,6	0,8	-0,35	0,02	0,02

ND = não detectado

Já a imersão do folhelho B-S em solução de formiato de potássio, aumentou o teor de potássio nas bases intercambiáveis da amostra em 3,7 meq/100g e sofreram reduções dos outros cátions intercambiáveis de 8,49meq/100g.

Em relação ao aumento da concentração do formiato de sódio, pode-se concluir que o seu incremento reduziu muito pouco a variação do CTC do folhelho B-S. Esta redução foi de 0,2meq/100g, onde o cátion que sofreu a maior alteração foi o íon adsorvido pelo folhelho, cujo valor foi de 0,4meq/100g.

Os resultados com o azul de metileno indicam que apesar da pouca precisão deste ensaio, a imersão dos folhelhos nos sais alterou mais a fração constituída principalmente por argilominerais do que a fração total, o que se mostrou coerente com o maior potencial de reatividade destes elementos.

Segundo Mitchell (1992), a troca catiônica depende principalmente das valências dos íons, da relativa abundância dos outros tipos de íons, do tamanho do íon, além do teor e do tipo dos argilominerais. Devido à pequena variação do CTC e pelo baixo potencial de troca iônica do íon cézio, conclui-se que este elemento quase não foi adsorvido pelos argilominerais do folhelho, apesar de não ter sido possível analisá-los quimicamente.

Os resultados mostram-se coerentes com as observações feitas por Aragão e Aragão (1989), onde os autores concluem que o potássio é o melhor inibidor de reatividade devido às características do íon potássio, como a sua baixa energia de hidratação, seu grau de coordenação ser 12 e por possuir dimensões adequadas ao encaixe nas estruturas cristalográficas dos argilominerais.

6.6.6. Composição química do fluido dos poros

Na Tabela 41, estão apresentadas as variações nos teores de sais dos poros. Os resultados indicam que a imersão em água reduz os teores de cloretos e sulfatos de sódio, potássio, cálcio e magnésio, resultado da penetração da água nos poros e da saída por difusão de parte destes sais. Das amostras ensaiadas, as maiores variações foram resultados das imersões dos folhelhos B-S e N em água.

Nestes folhelhos, as maiores reduções ocorreram com os cloretos de sódio e de potássio presentes nos poros. No folhelho B-S, a redução destes cátions atingiu o valor de 149mg/l e no folhelho N, a redução catiônica nos poros foi de 216mg/l. As variações dos sais foram mais acentuadas nos folhelhos de origem marítima, devido aos seus elevados teores.

A imersão em cloretos e formiatos gerou aumento dos teores nos poros dos íons comuns aos fluidos dos poros e aos fluidos de imersão. Além disto, ocorreu também à redução dos outros cátions e ânions que não eram comuns aos dois meios.

Tabela 41 – Variação da concentração de sais nos poros dos folhelhos em função da imersão.

Folhelho	Solução	Variação da concentração dos íons nos poros (mg/l)					
		Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
A	H ₂ O	-87	-4	-2	-2	-40	-43
	20% KCl	-122	702	-63	-4	699	-20
	20% NaCl	499	-13	-29	1	653	-37
	30% CaCl ₂	-132	-130	859	-6	823	-49
B	H ₂ O	-104	-8	-9	-6	-124	-8
	20% KCl	-159	676	-41	-7	580	-22
	20% NaCl	454	-12	-50	-9	592	-114
	30% CaCl ₂	-142	-20	766	-30	975	-133
B-S	H ₂ O	-117	-14	-8	-10	-158	-15
	20% KCl	-183	665	-24	-17	625	-24
	20% NaCl	539	-25	-33	-11	781	-104
	30% CaCl ₂	-209	-59	951	-10	1230	-155
	20% NaCOOH	523	-31	-68	-8	-93	-43
	30% NaCOOH	613	-72	-93	-15	-117	-54
	20% KCOOH	-176	544	-49	-21	-138	-54
	30% CsCOOH	-238	-54	-40	-17	-206	-61
C	H ₂ O	-18	-5	-2	-3	ND	-3
N	H ₂ O	-175	-31	-4	-6	-142	-47
	20% KCl	-259	595	-31	-4	415	-39
	20% NaCl	517	-45	-25	-6	551	-27
	30% CaCl ₂	-243	-25	1032	-12	1131	-46
V	H ₂ O	-4	-2	-3	-3	-9	-4
	20% KCl	-18	116	-11	-5	92	-4
	20% NaCl	136	-8	-15	-3	139	-2
	30% CaCl ₂	-28	-3	156	-6	189	-5

ND = variação não determinada

No caso dos cloretos, as variações mais intensas ocorreram com os folhelhos B-S e N ao serem imersos em cloreto de cálcio. Esta variação gerou no fluido dos poros do folhelho N, um aumento de 1032 mg/l no teor de cálcio e um aumento global de cloretos da ordem de 1131g/ml. Para o folhelho B-S, o aumento atingiu o valor de 951mg/l de cálcio e de 1238mg/l de cloretos. No caso dos formiatos, a variação mais acentuada ocorreu após a imersão do folhelho B-S em 30% de NaCOOH, onde a variação foi de 613 mg/l de sódio e com redução do teor de cloretos de 138mg/l.

Em relação aos valores obtidos com esta solução no teor de 20%, observa-se um incremento de 90mg/l no teor de sódio e redução de 24mg/l no teor de cloretos. Com isto, pode-se concluir que o incremento da concentração aumenta as variações dos teores de sais nos poros.

6.6.7. Composição química das amostras

Na Tabela 42 encontram-se listados os elementos que sofreram as maiores variações na sua composição devido à imersão. Nesta Tabela, não estão listadas as variações de cério nas amostras, devido à limitação do equipamento em identificar tal elemento.

Tabela 42 - Análise dos resultados dos teores dos elementos dos folhelhos.

Folhelho	Solução	Variação do teor dos elementos (%)			
		CaO	K ₂ O	MgO	NaO
A	H ₂ O	+0,1	0	-0,1	-0,2
	20% KCl	-0,2	+0,4	+0,1	-0,2
	20% NaCl	-0,1	-0,2	-0,1	+0,5
	30% CaCl ₂	+0,6	-0,2	-0,2	-0,2
B	H ₂ O	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
	20% KCl	-0,2	+0,5	0	-0,1
	20% NaCl	-0,2	-0,1	0	+0,4
	30% CaCl ₂	+0,5	-0,1	-0,1	-0,1
B-S	H ₂ O	-0,1	0	0	-0,1
	20% KCl	-0,1	+0,4	-0,1	-0,1
	20% NaCl	-0,1	-0,1	-0,1	+0,5
	30% CaCl ₂	+0,7	-0,1	0	-0,2
	20% NaCOOH	-0,2	-0,1	-0,1	+0,4
	30% NaCOOH	-0,2	0	-0,1	+0,6
	20% KCOOH	-0,1	0,5	0	0
	30% CsCOOH	-0,2	-0,2	0	-0,1
C	H ₂ O	+0,1	0	0	-0,1
N	H ₂ O	0	0	-0,1	0
	20% KCl	0	+0,4	-0,1	-0,2
	20% NaCl	-0,1	-0,1	-0,1	+0,5
	30% CaCl ₂	+0,6	-0,1	-0,1	-0,2
V	H ₂ O	-0,1	-0,1	0	-0,1
	20% KCl	0	+0,2	+0,1	0
	20% NaCl	-0,2	-0,1	+0,1	+0,3
	30% CaCl ₂	+0,3	-0,2	-0,1	0

Os resultados dos ensaios de imersão dos folhelhos em água indicam variações muito pequenas no teor dos elementos após a imersão. Os resultados indicam que as maiores variações na composição das rochas, que ocorreram durante a imersão em cloretos e formiatos, alteraram principalmente os teores de sódio, potássio, cálcio e de magnésio.

Os resultados da imersão indicaram que houve um aumento do teor do íon comum ao fluido na matriz da rocha. Dentre os ensaios de imersão com os cloretos, a maior variação ocorreu durante a imersão dos folhelhos B-S e N em solução de 30% de CaCl₂.

No folhelho B-S, houve um aumento de 0,7% no teor de cálcio e no folhelho N, um aumento de 0,6%. Além disto, constatou-se a redução dos íons dos folhelhos que não eram comuns ao existente no fluido de imersão. Para o folhelho B-S, a redução durante a imersão em 30%CaCl₂ dos cátions principais foi de 0,3mg/l e no folhelho N, de 0,4%.

A imersão em sais orgânicos do folhelho B-S indicou que, o maior aumento ocorreu durante a imersão em 30% NaCOOH. Este aumento foi de 0,6%. Além disto, também ocorreu a redução dos outros íons, que atingiu o valor de 0,3%. Em relação à variação na concentração do formiato de sódio (de 20 para 30%), este incremento gerou um aumento de 0,2% no teor de sódio da amostra.

Estas variações foram resultados do processo de difusão. Os íons presentes nos fluidos migraram para a rocha e os íons presentes na rocha migraram para o fluido devido ao gradiente de concentração.

Em relação a estes resultados, deve-se observar:

Eles devem ser analisados com um certo cuidado, uma vez que, a composição de uma amostra para outra do mesmo folhelho pode apresentar variação, o que pode reduzir os valores de variação, que foram atribuídos à interação.

O segundo aspecto refere-se à metodologia utilizada para a confecção das amostras enviadas para a análise química. Para as amostras ricas em sais nos poros (folhelhos A, B, B-S e N) os cloretos e sulfatos dos poros também entram como elementos presentes da amostra, uma vez que não se utilizou nenhuma técnica de extração destes sais dos poros. Com isto, durante a imersão, os sais penetram preferencialmente nos poros, o que afetaria o valor total de sais nas amostras.

6.6.8. Análise visual das amostras dos folhelhos

Ao final dos ensaios de imersão, foram obtidas imagens (fotografias) das amostras para se observar a integridade dos corpos de prova dos folhelhos após a imersão, cujas imagens encontram-se no Apêndice 3.

Na Tabela 43, encontram-se descritas as alterações constatadas nas amostras dos folhelhos. Esta análise visual teve como objetivo identificar alterações nas amostras, como a presença de fraturas, a ocorrência de desintegração superficial e a expansão e contração da amostra.

Tabela 43 - Alteração visual das amostras dos folhelhos.

Solução	Folhelho					
	A	B	B-S	C	N	V
H₂O	D-F	D	D	D-E-F	D-F	D-F
20% NaCl	D-F	D	D	-	D	D
20% KCl	D	D	D	-	D	D
30% CaCl₂	D-F	D-F	D	-	D	D
20% NaCOOH	-	-	D	-	-	-
30% NaCOOH	-	-	D	-	-	-
20% KCOOH	-	-	D	-	-	-
30% CsCOOH	-	-	D	-	-	-

D = desintegração superficial; E = expansão e F = fraturas.

Os resultados indicam que a imersão em água gerou desintegração superficial em todas as amostras, além do surgimento de fraturas (folhelho A, C, N e V) e a expansão volumétrica visível da amostra do folhelho C.

A imersão em cloretos gerou, com exceção dos folhelhos A (cloreto de sódio e de cálcio) e B (cloreto de cálcio), apenas a desintegração superficial. Os ensaios com os formiatos realizados com o folhelho B-S geraram também apenas a desintegração superficial.

O aumento de volume dos folhelhos ao serem imersos em água provavelmente ocorreu com todos as amostras dos folhelhos. Esta possibilidade existe devido à hidratação das amostras após a imersão em água, porém a olho nu, isto só foi constatado com o folhelho C.

Este aumento expressivo de volume se deve à elevada hidratação que a amostra sofreu, uma vez que esta amostra se encontrava com baixo nível de umidade e saturação. Por outro lado, a imersão em sais deve ter reduzido o volume das amostras, uma vez que houve a perda de água das amostras, porém, esta contração não foi observada visualmente.

Pode-se concluir que as amostras que não estavam saturadas (folhelhos A, C e V) foram as que mais sofreram alterações macroscópicas por fraturamento. A exceção foi o folhelho B ao ser imerso em solução de CaCl₂ e o folhelho N ao ser

imerso em água. Nestas duas últimas amostras, o surgimento das fraturas ocorreu apenas em pequenos trechos dos corpos de prova, o que pode ser um indício de falha na hora de confeccionar a amostra com a lâmina de aço inoxidável, que pode ter fragilizado um trecho da amostra. Além disto, ela pode ter sido causada também por desidratação superficial nestes trechos durante a moldagem, devido ao tempo gasto para confeccionar as amostras.

A desintegração superficial foi constatada em todas as amostras ensaiadas. Ela causa a perda de massa das amostras e o aumento de partículas sólidas em suspensão.

Neste ensaio, pode-se apenas observar visualmente que a desintegração foi pequena. A sua presença pode ser mais bem visualizada a partir das imagens obtidas dos fluidos, cujos resultados estão apresentados no Apêndice 2.

Os resultados indicam que sais reduzem as alterações nas amostras como a desintegração superficial, o fraturamento e as alterações no volume das amostras. Deve-se observar que as amostras podiam variar de volume livremente, o que pode ser um indicador da baixa alteração das amostras ao serem imersas nas soluções.

6.6.9. Perda de massa dos folhelhos

Na Figura 100, estão apresentadas as análises dos resultados dos sólidos dispersos nas soluções devido à desintegração das amostras durante os ensaios de imersão.

Os valores dos pesos de sólidos antes da imersão foram obtidos através de expressões para a determinação dos índices físicos em meios porosos (e.g. Lambe e Whitman, 1979). O material disperso no fluido foi considerado como sendo os sólidos oriundos dos folhelhos que passaram na #100. O percentual de material disperso nas soluções (D%) foi calculado da seguinte maneira:

$$D(\%) = \frac{P_{sdf}}{P_{sti}} \times 100 \quad (\text{Eq. 36})$$

onde: P_{sti} é o peso seco da amostra antes da imersão, obtido através dos índices físicos dos materiais e P_d é o peso seco passante na #100, obtido após os ensaios de imersão.

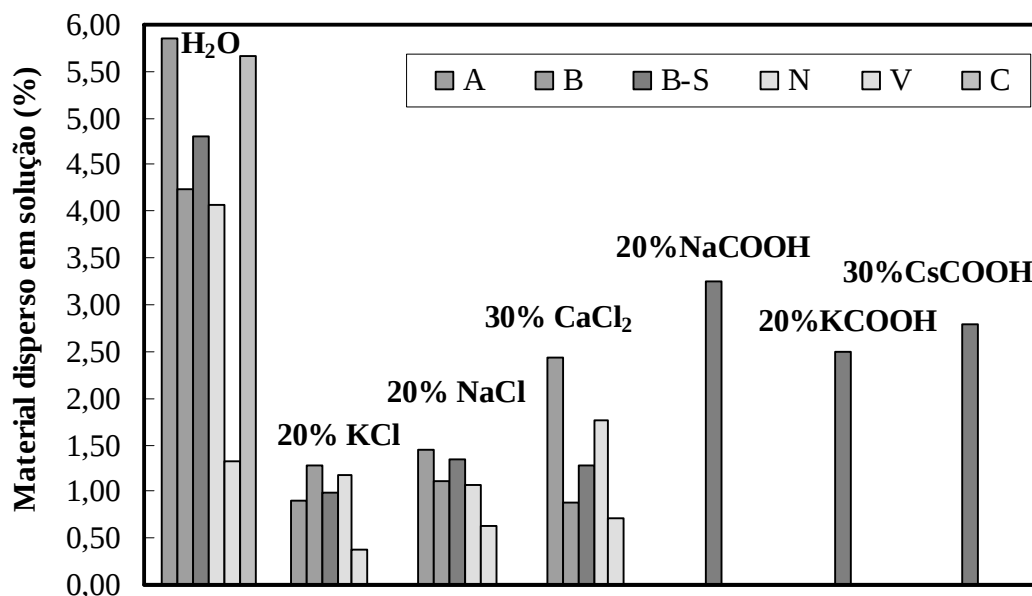


Figura 100 – Variação da quantidade de material disperso dos folhelhos em solução.

Os resultados indicam que a imersão em água fez com que as amostras perdessem, em média, cerca de 5% de seu peso. Esta elevada perda de massa se deve à desintegração superficial, que foi identificada também de forma visual, através das fotografias das amostras presentes nos Apêndices 2 e 3. Das amostras ensaiadas, os folhelhos A e C apresentaram a maior perda de massa, cujos valores foram de 5,86% e 5,66%.

O folhelho V, apesar de apresentar baixo grau de saturação, foi o que apresentou a menor perda de massa, com variação de 1,31%. Este resultado indica que somente identificar o grau de saturação não é suficiente para explicar a perda de massa das amostras por processos de hidratação, expansão e a conseqüente desintegração superficial, que teoricamente seriam mais intensas nos folhelhos de menores graus de saturação. Acredita-se que a cimentação pode ser uma das respostas para que o fenômeno não fosse intenso, pois a mesma pode ser a responsável pelo aumento da coesão das amostras.

A imersão com sais reduziu significativamente esta dispersão, que pode ser atribuída à baixa molhabilidade destas soluções e à desidratação das amostras. O fluido que apresentou a maior eficiência foi o cloreto de potássio. A redução dos

sólidos dispersos em relação ao valor obtido em água para o folhelho B-S foi de 79,74% e para o folhelho N, foi de 71,49%. No caso dos formiatos, esta eficiência para todos os sais foi menor. Destes, o formiato de potássio foi o que se mostrou mais eficiente durante a imersão com o folhelho B-S, cuja redução em relação ao valor em água foi de 48,22%. Na Figura 101, estão apresentados os resultados da dispersão de sólidos do folhelho B-S, quando imerso em soluções de formiato de sódio a 20% e 30% de concentração.

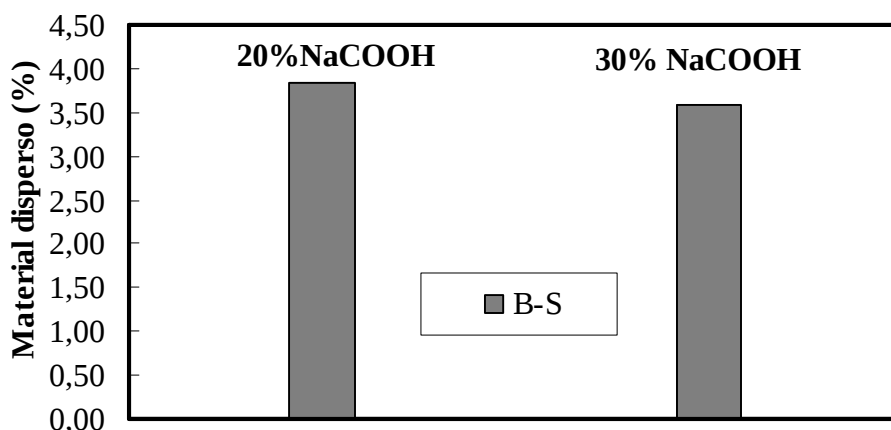


Figura 101 – Variação da quantidade de material disperso dos folhelhos em solução de NaCOOH.

A diferença existente entre a dispersão de sólidos quando o folhelho B-S foi imerso em 30% de NaCOOH foi de 0,3% menor que a dispersão sob concentração de 20%. Este resultado indica que a dispersão de sólidos é mais influenciada pelo tipo de fluido do que pela concentração iônica.

6.6.10.

Análise petrográfica dos resultados oriundos da microscopia ótica, microscopia eletrônica e da espectroscopia de dispersão de energia

A seguir estão apresentados os resultados das alterações nas superfícies das amostras obtidas através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além destes, estão apresentados os resultados dos ensaios químicos dos elementos presentes nas amostras obtidos através da espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

As imagens da microscopia ótica e eletrônica e das análises químicas encontram-se no Apêndice 3. A campanha apresentada a seguir refere-se aos resultados obtidos com o folhelho B-S. A restrição em se analisar apenas o folhelho citado, se deve ao elevado custo da hora de utilização do MEV e por ser o único com ensaios realizados com os sais inorgânicos e orgânicos.

6.6.10.1.

Microscopia ótica

A imagem do folhelho B-S ao ser imersa em água indicou que a amostra sofreu uma forte desintegração superficial, que resultou na formação de uma superfície irregular cheia de vazios. Além disto, pôde-se observar o surgimento de microfissuras.

A imersão nas soluções de cloreto de sódio e de potássio indica a presença destes elementos nas regiões dos poros, que podem ser identificados por suas formas de agulha. Em função da alta capacidade de hidratação do cloreto de cálcio, não se pôde identificar visualmente a sua presença nas superfícies da amostra.

Os ensaios realizados com o folhelho após a imersão com sais orgânicos indicaram a presença de elementos aglutinados e de forma arredondada na superfície das amostras. Esta forma arredondada se deve à estrutura molecular dos elementos orgânicos.

6.6.10.2.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Os resultados do MEV indicam que a imersão em água não alterou a microestrutura do folhelho B-S. O ensaio de EDS indicou a presença da pirita, calcita e possivelmente do interstratificado de ilita/esmectita.

Os ensaios de MEV em que amostras foram imersas em cloretos de potássio e de sódio mostram, com mais detalhes, a existência destes sais, identificada pela forma de agulha destes sais. Estes cloretos podem ser dos poros do folhelho ou resultado da difusão destes elementos para dentro das amostras. O EDS, obtido

após a imersão em NaCl_2 não indicou a presença deste elemento, somente cloreto de potássio, oriundo dos poros, da pirita, da calcita e possivelmente do interestratificado ilita/esmectita. A imersão com o cloreto de potássio detectou um pico mais acentuado do K^+ e de Cl^- , que pode ser interpretado como o cloreto de potássio que migrou do fluido para o folhelho. Foi detectada também a presença da pirita, da calcita e possivelmente do interestratificado de ilita/esmectita.

A partir da imagem obtida com a amostra do folhelho B-S, após a imersão em 30% de CaCl_2 , não se constatou nenhuma alteração na estrutura dos argilominerais. A presença do cloreto de cálcio também não pôde ser observada visualmente devido à hidratação deste sal sob condições atmosféricas de temperatura e umidade. O ensaio de EDS constatou a presença do cloreto de cálcio na amostra, além da presença da pirita e possivelmente da caulinita.

Os ensaios realizados com os sais orgânicos indicam a presença visual destes elementos, devido a sua forma arredondada. A imagem obtida da superfície da amostra do folhelho B-S com o formiato de sódio mostra uma grande concentração deste sal na amostra. O EDS indicou novamente a possível presença do interestratificado de ilita/esmectita, da calcita e da pirita.

A imagem obtida da superfície do folhelho B-S em contato com o formiato de potássio indica que a imersão não alterou o arranjo dos elementos de granulometria fina na amostra. A imagem obtida com o folhelho B-S em contato com o formiato de cério indicou que a imersão gerou aglutinação deste sal na amostra. O EDS, obtido após a imersão com o formiato de potássio, indicou novamente a possível presença do interestratificado de ilita/esmectita, da calcita e da pirita.

A imersão em solução de formiato de cério indicou a possível presença do sal orgânico, em função da presença do oxigênio e do carbono. A presença do cério não pôde ser identificada devido à ausência de solução de calibração para o equipamento.