

## **3**

### **Ensaio de Caracterização de Folhelhos**

#### **3.1. Introdução**

A caracterização de folhelhos tem como objetivo auxiliar na previsão de instabilidades, geradas pelas interações entre os fluidos de perfuração e a formação argilosa, que podem ocorrer quando operações de perfuração de poços de petróleo atravessam pacotes destas rochas.

Uma campanha extensa de caracterização foi realizada em dois tipos de folhelhos, o folhelho BC-01 proveniente de uma profundidade variando de 2537m a 2549m e o folhelho Pierre01 proveniente de um afloramento. A finalidade foi compreender, a partir das características estruturais, os processos de transferência de massa. A caracterização dos folhelhos foi feita através dos seguintes ensaios laboratoriais: distribuição granulométrica (incluindo uma avaliação do efeito da cimentação), índices físicos, capacidade de troca catiônica (CTC) dos minerais constituintes dos folhelhos, análise dos fluidos dos poros, composição mineralógica, análises da microestrutura mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio.

Nos itens seguintes descrevem-se cada um desses ensaios, os resultados encontrados para os dois tipos de folhelhos e uma breve revisão de trabalhos anteriores que relacionam os coeficientes de reflexão dos folhelhos com algumas propriedades estruturais destes, que poderiam ser utilizados como comparativos com os resultados obtidos nesta campanha de ensaios.

#### **3.2. Origem dos Folhelhos Ensaados**

Os ensaios de caracterização foram realizados no Laboratório de Interação Rocha-Fluido (LIRF) do Grupo de Tecnologia e Engenharia do Petróleo (GTEP) do Departamento da Engenharia Civil da PUC-Rio. Foram ensaiados dois

folhelhos diferentes, um proveniente de afloramento folhelho (Pierre01) e outro da Bacia de Campos (BC-01). Os corpos de prova do folhelho Pierre01, adquirido junto à empresa TerraTek Inc., Salt Lake City, Utah, USA, foram extraídos de um bloco de 39x15cm (Figura 3.1a). Este bloco foi revestido com duas finas camadas de tinta de secagem rápida e enrolado em duas camadas de plástico de forma a evitar a perda de umidade. Em seguida, foi colocado em uma caixa de papelão com duas tampas de isopor em cada lado para reduzir os impactos durante o transporte. O folhelho BC-01 foi obtido a partir de um testemunho de 12,7cm (5 polegadas) (Figura 3.1b) retirado a uma profundidade de 2540m onde a lâmina d'água gira em torno de 600m. O testemunho foi imerso em óleo mineral e armazenado em tubos de PVC.

O óleo mineral normalmente é utilizado para armazenar os testemunhos deste tipo de rochas, pois evita a exposição destas ao meio ambiente, e como consequência, evita a perda de umidade.

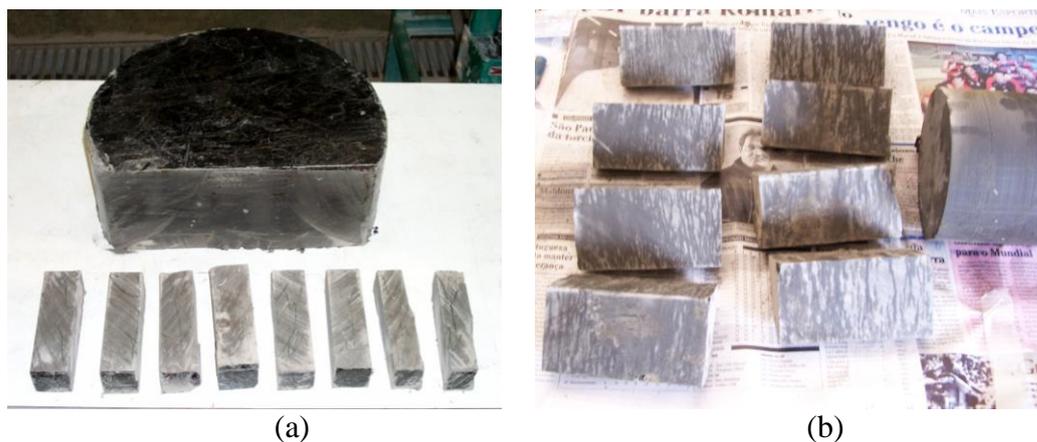


Figura 3.1 – Detalhe dos folhelhos adquiridos para os diferentes ensaios: a) Bloco do folhelho Pierre01 b) Testemunho do folhelho BC-01.

### 3.3. Preparação das Amostras

Grande parte da seleção de material para realização dos diferentes ensaios de caracterização foi realizada durante a preparação dos corpos de prova destinados aos ensaios na célula de difusão que apresentam altura de aproximadamente 15mm e diâmetro de 38,1mm. A Figura 3.2 mostra a preparação dos corpos de prova em torno mecânico e a coleta de material para os

ensaios de caracterização. Os corpos de prova do folhelho BC-01 apresentam planos de acamamento perpendiculares ao eixo dos mesmos, já o folhelho Pierre01 apresenta um mergulho ligeiramente superior a  $45^\circ$ . Esta inclinação pode ser vista na Figura 3.3 onde os planos de acamamento do folhelho Pierre 01 foram realçados com caneta.



Figura 3.2 – Preparação dos corpos de prova em torno mecânico.



Figura 3.3 – Inclinação dos planos de acamamento do folhelho Pierre01.

### 3.4. Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica visou quantificar e classificar os constituintes individuais dos folhelhos.

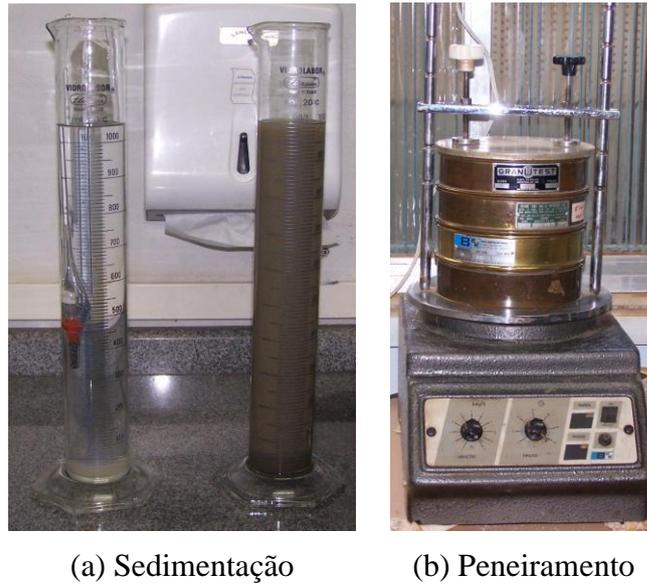
O material desagregado na preparação dos corpos de prova foi destorroado mecanicamente em mão de gral seguindo a norma NBR 6457/86 adotada para caracterização de solos. Estas análises foram realizadas por peneiramento e sedimentação (Figura 3.4).

A metodologia utilizada para classificar os finos (silte e argila) foi a da sedimentação; na sua execução, os dois tipos de folhelhos foram previamente tratados com álcool etílico a 20% para a retirada dos sais precipitados solúveis presentes nos poros. Esta técnica é utilizada para não prejudicar a ação do dispersante (hexametáfosfato de sódio) durante a sedimentação das partículas.

A classificação dos constituintes individuais baseados em critérios granulométricos seguiu a norma NBR 6502/95.

A Tabela 3.1 apresenta as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica. Observa-se que o folhelho Pierre01 apresenta uma porcentagem maior de material fração argila e uma porcentagem consideravelmente menor de material fração areia quando comparado com o folhelho BC-01. Segundo a classificação proposta por Shepard (1954), baseada, essencialmente, nos conteúdos percentuais de areia, silte e argila; o folhelho Pierre01 estaria classificado dentro dos folhelhos silto-argilosos e o folhelho BC-01 dentro dos denominados folhelhos areno-silto-argilosos. As curvas granulométricas obtidas são apresentadas na Figura 3.5.

As porcentagens elevadas de areia e silte em ambos os folhelhos sugerem que os grãos não estão totalmente desagregados, os métodos convencionais utilizados na mecânica de solos usados na desagregação dos materiais, posterior peneiramento e sedimentação, poderiam não ser efetivos no caso deste tipo de rochas. Pelo mencionado, os valores obtidos neste ensaio poderiam só ser utilizados como simples referências.



(a) Sedimentação

(b) Peneiramento

Figura 3.4 – Ensaio de granulometria

Tabela 3.1 – Resultados dos ensaios de granulometria.

| Folhelho | Fração granulométrica (%) |       |        |
|----------|---------------------------|-------|--------|
|          | Areia                     | Silte | Argila |
| Pierre01 | 1,8                       | 54,0  | 44,2   |
| BC-01    | 39,8                      | 34,2  | 26,0   |

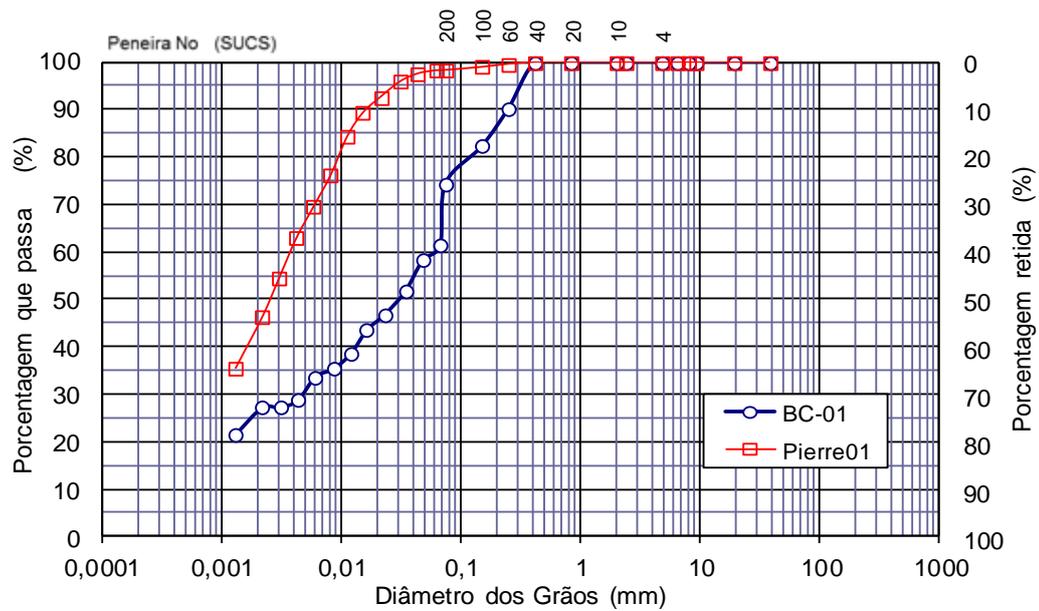


Figura 3.5 – Curvas granulométricas dos folhelhos BC-01 e Pierre01.

### 3.4.1. Efeito da Cimentação (Quantidade de Carbonatos)

A avaliação da distribuição granulométrica de rochas sedimentares como os folhelhos seguindo procedimentos típicos de ensaios em solos, como apresentado no item anterior, deve ser analisada com muita cautela. No caso das rochas sedimentares, em função da sua gênese, estas podem apresentar uma cimentação muito forte unindo os grãos. Dependendo do tipo de cimento, a energia utilizada no destorroamento em mão de gral pode não ser suficiente para individualizar os grãos da rocha. Se isto acontece, a análise granulométrica realizada pode não representar a distribuição de partículas efetivamente existente.

Em ensaios de caracterização dos folhelhos feitos por Rabe (2003), como parte integrante da avaliação experimental da interação folhelho-fluido, ficou evidente a existência de carbonatos como material cimentante nos folhelhos provenientes da Bacia de Campos. Dado que o folhelho BC-01 provem desta mesma bacia espera-se que este também seja cimentado por este tipo de material.

De forma a investigar o grau de cimentação por carbonatos (cálcio e magnésio) e o seu efeito na análise granulométrica nos dois tipos de folhelhos, foi realizado um estudo que compreende tratamentos químicos com HCl e a observação das diferentes frações granulométricas em lupa binocular antes e depois dos tratamentos. O tratamento químico é feito com finalidade de quebrar a cimentação existente e promover a individualização dos grãos que se encontram aglutinados; por outro lado, uma análise de massa perdida durante o tratamento permite uma estimativa, mesmo que expedita, da quantidade de carbonatos presente nos folhelhos.

Como primeiro passo, decidiu-se analisar as imagens obtidas da lupa binocular dos grãos retidos na peneira # 60 sem nenhum tratamento após o peneiramento da fração fina. As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam as imagens obtidas, respectivamente, do folhelho Pierre01 e BC-01. Observa-se claramente a existência de grãos que não foram individualizados com o destorroamento mecânico.

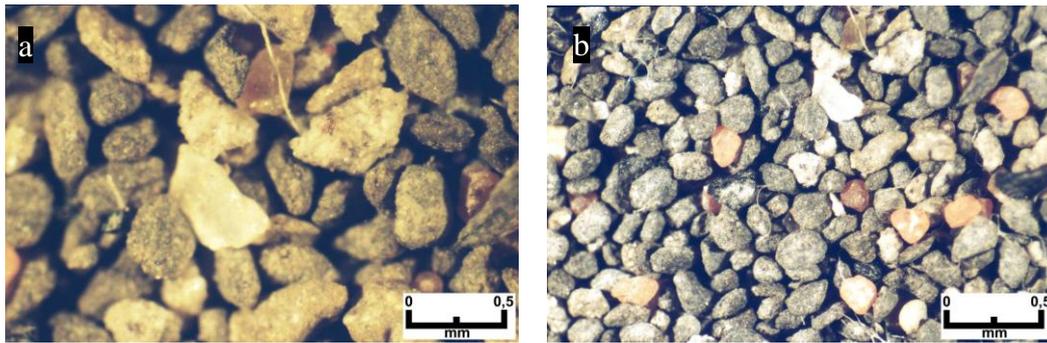


Figura 3.6 – Fração #60 do folhelho Pierre01 após peneiramento da fração fina.

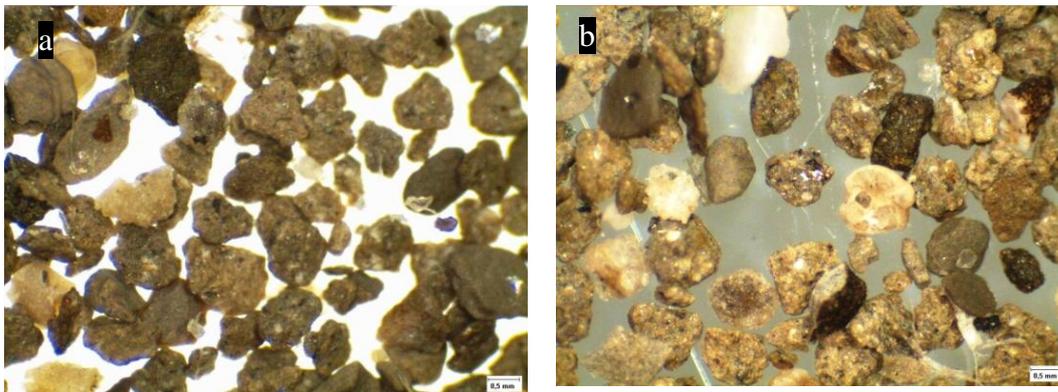


Figura 3.7 – Fração #60 do folhelho BC-01 após peneiramento da fração fina.

O aumento da energia mecânica para desagregar estes grãos não é recomendado visto que irá promover a quebra de grãos que já se encontram individualizados. O tratamento químico com HCl deve ser realizado com muita cautela visto que o mesmo poderia atacar os argilominerais presentes na estrutura. De forma a evitar este efeito, o tratamento foi realizado com controle de pH, não permitindo que este, em qualquer etapa do processo, fosse inferior a 4.

O tratamento com HCl a frio remove todo cimento de carbonato de cálcio (calcita) e a remoção do carbonato de magnésio (dolomita) se consegue aquecendo a solução com o material imerso dentro dele. As Figura 3.8a e 3.8b apresentam, respectivamente, imagens do material durante o tratamento com HCl a frio e a quente.



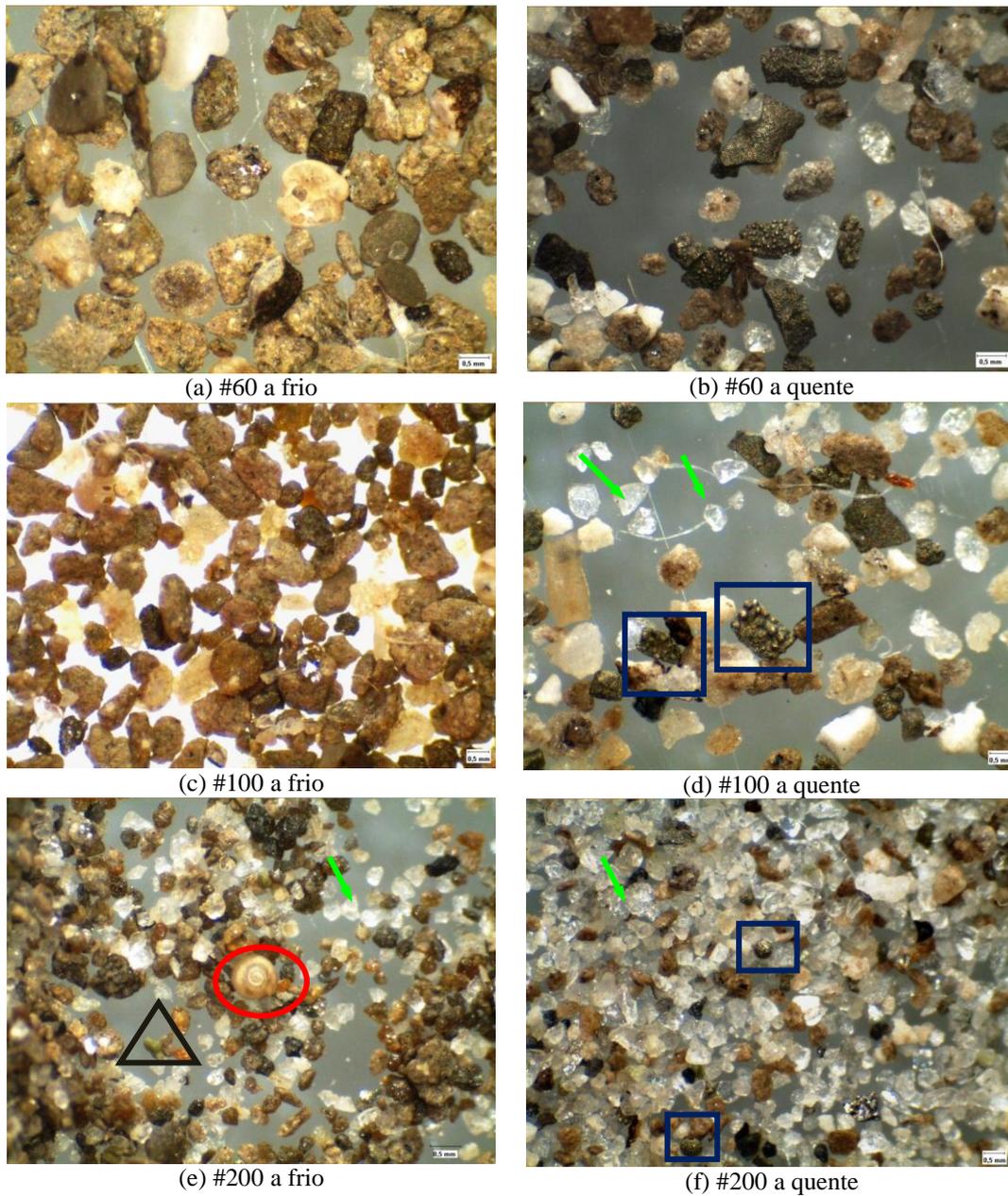


Figura 3.9 – Imagens da lupa binocular no tratamento do folhelho BC-01 com HCl a frio e a quente para diferentes frações granulométricas.

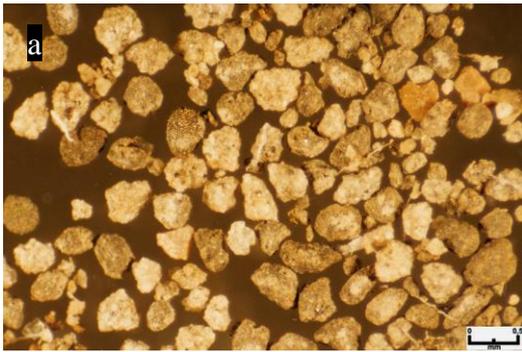
Mediante as imagens obtidas da lupa binocular depois do tratamento, pode-se observar de uma forma detalhada os elementos que formam a estrutura sedimentar dos folhelhos, e assim, reconhecer alguns minerais pela forma, cor ou brilho. Por exemplo, na Figura 3.9d, 3.9e, e 3.9f, as setas indicam alguns minerais quartzos (transparentes) espalhados por toda a imagem. Na Figura 3.9e, no interior do triângulo, se observa o mineral olivina ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ) de coloração verde, cor característica deste mineral.

No interior dos quadrados da Figura 3.9d, no material da fração retida na peneira #100 tratado a quente, observam-se os aglomerados de pirita, já na Figura 3.9f se apresentam os mesmos conglomerados de pirita com uma maior desaglutinação devido ao peneiramento, a cor verde e o brilho metálico destes minerais são característicos para o seu reconhecimento.

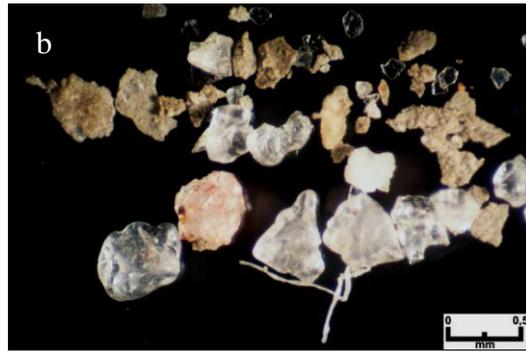
Na seguinte etapa, decidiu-se realizar uma campanha completa que inclui a observação em lupa binocular do material desagregado mecanicamente e do material tratado quimicamente (a quente após o frio) e uma análise de massa perdida durante o tratamento (peso antes e após o tratamento).

Para a observação dos grãos desagregados mecânica e quimicamente foram selecionadas frações retidas nas peneiras #60, #100 e #200. No tratamento com HCl tomou-se o cuidado de monitorar o pH, evitando-se valores inferiores a 4; e desta vez, a temperatura foi monitorada evitando-se que fossem superiores a 60°C, garantindo a integridade dos minerais. As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam imagens das diferentes frações do folhelho Pierre01 e BC-01, respectivamente. Observa-se nestas figuras uma nítida diferença entre o material natural e o tratado com HCl. Somente após o tratamento químico é possível realmente individualizar os grãos.

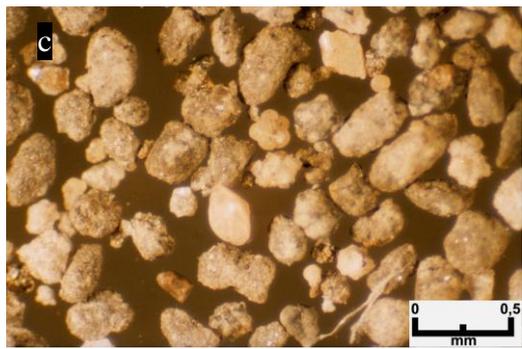
As análises de massa perdida durante o tratamento com HCl mostraram que o folhelho Pierre01 e BC-01 apresentam, respectivamente, uma quantidade não superior a 14% e 50% de carbonatos (calcita e dolomita). Os altos teores de carbonatos do folhelho BC-01 indicam que este tipo de folhelho possui cimentação por este tipo de material; no entanto, os baixos valores de carbonatos do folhelho Pierre01 sugerem que este folhelho é pouco cimentado ou apresenta outro tipo de cimentação além da cimentação carbonática.



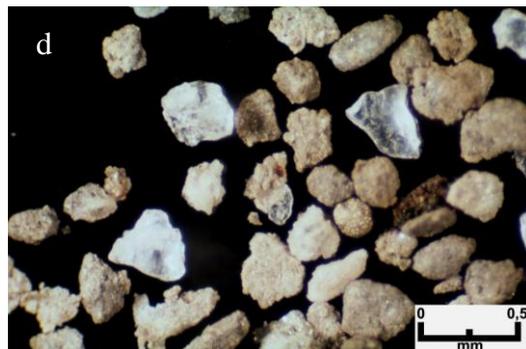
Fração #60 natural



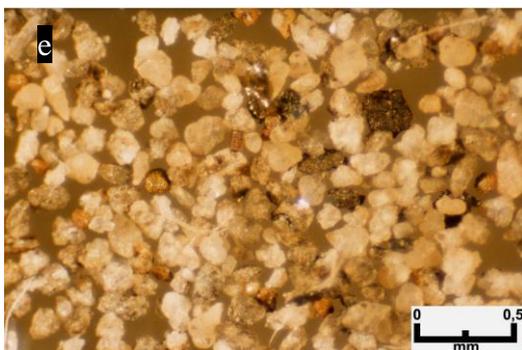
Fração #60 tratada com HCl



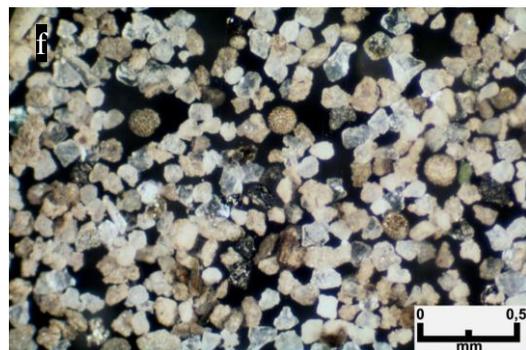
Fração #100 natural



Fração #100 tratada com HCl



Fração #200 natural



Fração #200 tratada com HCl

Figura 3.10 – Fotos do folhelho Pierre01 ao natural e tratada com HCl observadas em diferentes frações.

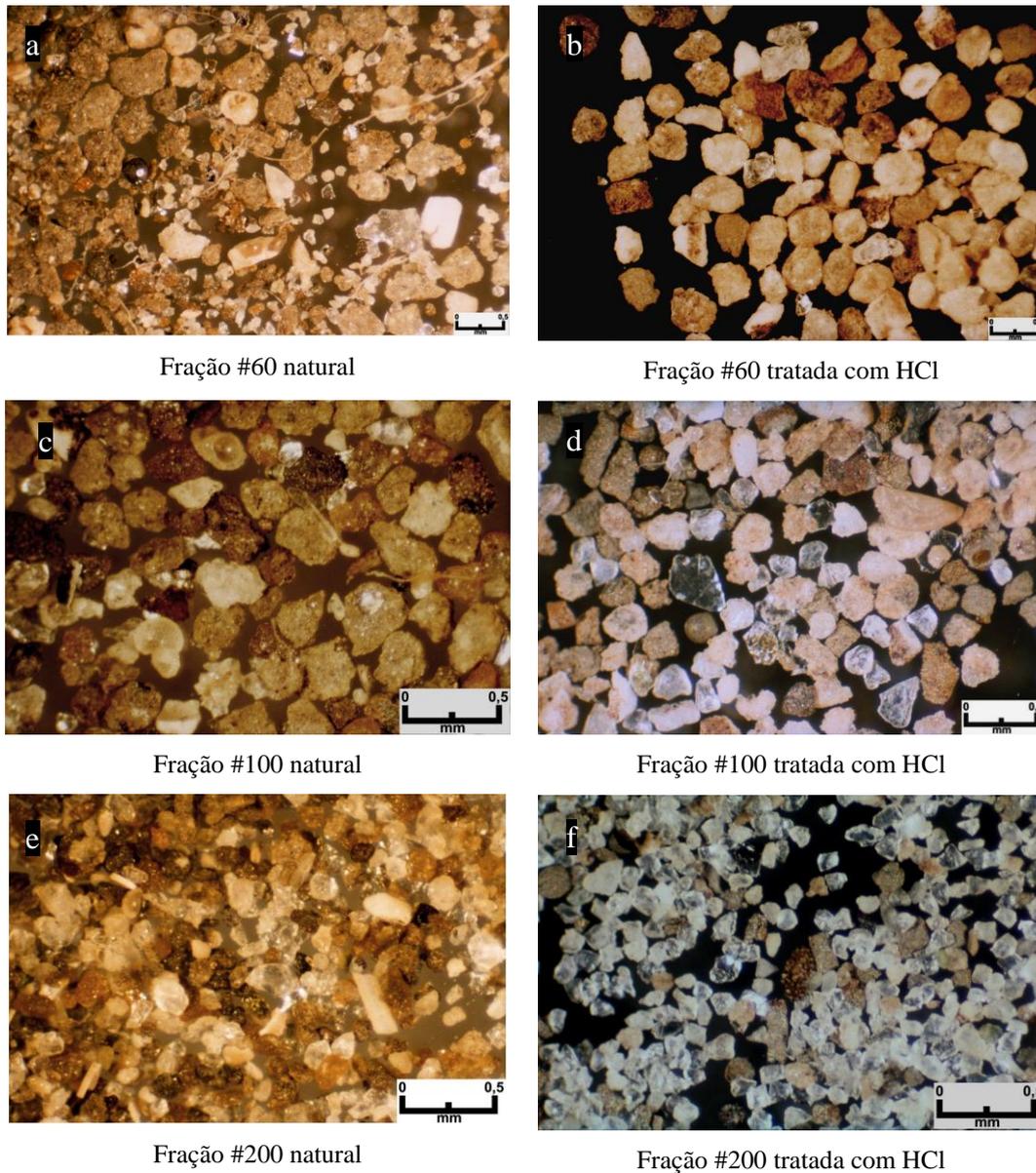


Figura 3.11 – Fotos do folhelho BC-01 ao natural e tratada com HCl observada em diferentes frações.

Depois desta campanha de ensaios, constatou-se que a desagregação mecânica para a análise granulométrica por peneiramento não individualiza totalmente os grãos que formam aglutinações devido à cimentação carbonática que estes apresentam; entretanto, ao se realizar o tratamento com HCl também se promove a dissolução de inúmeros micro-fósseis que se apresentam como grãos individualizados (Figura 3.9e). Porém a não realização do tratamento químico com HCl também prejudica a análise granulométrica, visto que vários agregados estarão sendo analisados como grãos individualizados.

Neste contexto, a solução do problema só será resolvida quando se desenvolver uma metodologia mecânica eficiente para individualização das partículas aglutinadas pelos carbonatos de cálcio e magnésio e não destruir os fósseis presentes. Enquanto não se dispõe desta metodologia, recomenda-se realizar a análise granulométrica via destorroamento mecânico tendo em mente que a distribuição real apresentará granulometria menor.

Dois pontos importantes verificados com o tratamento químico devem ser ressaltados. Primeiramente, a análise em lupa binocular do material individualizado permite a identificação precisa dos minerais presentes nas frações observadas. Além disso, a análise de massa perdida durante o tratamento com HCl permite ter uma estimativa, mesmo que expedita, da quantidade de carbonatos (cálcio e magnésio) presente nos folhelhos.

### **3.4.2. Comentários Gerais do Tratamento com HCL**

Tipple (1975) propôs um método empírico para a estimativa do conteúdo de carbonato de cálcio em sedimentos finos, considerando-o como uma boa aproximação do grau de cimentação que estes possuem. Este método consiste na avaliação de perda de massa depois do tratamento do material com 20% em volume de HCl e seco em estufa a 105°C. Posteriormente Hsu *et al.* (2002) usam o método proposto por Tipple (1975), para estimar o conteúdo de carbonatos, como parte da caracterização do folhelho “Eagle Ford”. As quantidades de carbonatos estimados deste folhelho variaram de 2% a 39%; os autores concluíram a partir desses resultados que conteúdos maiores que 20% poderiam ser devido à presença de fragmentos de carapaças fósseis.

Na avaliação do grau de cimentação e como este influi na análise granulométrica, além de submeter o folhelho ao tratamento com HCl a frio (como proposto por Triple, 1975), este foi submetido ao tratamento a quente, pois nas frações observadas com o primeiro tratamento ficou evidente a aglutinação ainda existentes dos grãos. O autor acredita que uma avaliação da quantidade de carbonatos, ou do grau de cimentação por este material, teria que ser baseada em ambos os tratamentos, tanto frio como a quente, e a observação desses materiais a

grande escala. Na lupa binocular observam-se carapaças calcárias provenientes de fósseis marinhos do folhelho BC-01, estes resultados confirmam os conteúdos carbonáticos maiores que os 20% estimados pelos autores Hsu *et al.* (2002).

### 3.5. Índices Físicos

Antes de levar os corpos de prova para as células de difusão, estes foram pesados e suas dimensões (altura (H) e diâmetro (D)) foram medidas, de forma a obter os índices físicos iniciais. Para determinação dos valores do grau de saturação (S), índice de vazios (e) e porosidade (n) foram utilizadas as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4), que são expressões clássicas da mecânica dos solos (Lambe e Whitman, 1969).

$$\gamma_T = \frac{W}{V} \quad (3.1)$$

$$S = \frac{G_w}{e} \quad (3.2)$$

$$e = \frac{(1 + w)G\gamma_w}{\gamma_T} - 1 \quad (3.3)$$

$$n = \frac{e}{1 + e} 100 \quad (3.4)$$

Em que:

$\gamma_T$  = peso específico as massa total;

$\gamma_w$  = peso específico da água;

$W$  = peso total do corpo de prova;

$V$  = volume do corpo de prova.

A determinação do teor de umidade (w) foi obtida pela secagem da amostra a 105°C por um período de 24h, seguindo a norma de ensaios em solos NBR6457/86 e como recomenda a ISRM (1981). Sendo utilizados pedaços preservados em óleo mineral.

A densidade específica dos grãos da rocha ( $G$ ) foi determinada através do ensaio com o picnômetro, sendo necessários 100g de material passante na peneira de #40, isto é, de diâmetro inferior a 0,42mm, e seco em estufa por 24 horas. Os resultados deste ensaio indicam uma densidade dos grãos igual a 2,72 para os dois tipos de folhelhos.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as médias dos índices físicos iniciais dos corpos de prova ensaiados nas células de difusão. Como pode ser observado, o folhelho BC-01 é ligeiramente mais poroso, no entanto, este se encontra menos saturado que o folhelho Pierre01. Pode-se observar também que o folhelho Pierre01 se apresenta ligeiramente mais denso que o folhelho BC-01. Para fins de comparação, reportam-se também os índices físicos do folhelho B, proveniente da Bacia de Campos e ensaiado por Muniz (1998), apresentando-se aproximadamente 16% mais saturado que o folhelho BC-01 e próximo à saturação completa; por outro lado, este folhelho é mais poroso que os dois tipos de folhelho estudados nesta dissertação.

Dentro dos fatores que influenciam a saturação das amostras pode-se considerar a qualidade da extração dos testemunhos, a amostragem e o armazenamento dos corpos de prova.

Tabela 3.2 – Índices físicos iniciais dos folhelhos.

| Parâmetros  | Folhelho BC-01 | Folhelho Pierre01 | Folhelho B* |
|---|----------------|-------------------|-------------|
| Umidade ( $w$ , %)  | 9,62           | 9,63              | 14,19       |
| Peso específico da massa total ( $\gamma_T$ , g/cm <sup>3</sup> ) | 2,27           | 2,31              | 2,22        |
| Densidade dos grãos ( $G$ )                                       | 2,72           | 2,72              | 2,70        |
| Índice de vazios ( $e$ )  | 0,31           | 0,29              | 0,39        |
| Grau de saturação ( $S$ , %)                                      | 83,44          | 90,20             | 98,70       |
| Porosidade ( $n$ , %)   | 23,87          | 22,50             | 28,22       |

(\*)Muniz (1998)

### 3.6.

#### Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

Os argilominerais presentes em rochas e solos normalmente possuem carga elétrica negativa na superfície basal devido a substituições isomórficas dos íons de

silício ( $\text{Si}^{+4}$ ) por íons alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) e dos íons alumínio por íons magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) ou ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ), além da quebra de ligações químicas nas arestas das partículas. Essa deficiência de carga, que está distribuída na superfície do mineral é balanceada por cátions atraídos do meio como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais ficam ligados eletrostaticamente à superfície basal ocupando o espaço interplanar (interbasal) ou dupla camada. O valor da CTC indica a presença desses cátions intercambiáveis (troçáveis) ligados à superfície basal do argilomineral e é expresso em número de miliequivalentes de cátions por 100g de amostra.

A superfície específica (SE) é definida como sendo a área por unidade de massa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). A superfície específica de um argilomineral é, portanto, a somatória das áreas de todas as partículas que ocorrem em 1g do material. Conseqüentemente, a diminuição do tamanho das partículas gera um aumento na superfície total existente em 1g do material.

Como a CTC e a superfície específica são propriedades que derivam das características estruturais dos argilominerais, a determinação destes parâmetros são de muita importância na descrição destes, pois cada argilomineral possui faixas de valores característicos. A Tabela 3.3 apresenta os valores típicos de CTC e superfície específica (SE) de alguns argilominerais, podendo-se observar que os argilominerais esmectita e vermiculita, ilita e clorita, e por último o argilomineral caulinita, apresentam respectivamente, altos, moderados e baixos teores de CTC e superfície específica. Os minerais com altos valores de CTC e superfícies específicas possuem maiores capacidades de hidratação; em outras palavras, maiores capacidades de adsorver água, por conseguinte, possuem maiores taxas de expansão.

Tabela 3.3 – Valores típicos de CTC e SE de argilominerais.

| <b>Argilomineral</b> | <b>Superfície Específica (SE) (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b> | <b>CTC (meq/100g)</b> |
|----------------------|--|-----------------------|
| Caulinita            | 5 – 10   | 3 – 15                |
| Ilita                | 100 – 200  | 10 – 40               |
| Vermiculita          | 300 – 500  | 100 – 150             |
| Esmectita            | 700 – 800  | 80 – 150              |
| Clorita              | 50 – 150   | 10 – 40               |

Fonte: (Santos 1975)

Segundo Santos (1997), o teor de esmectita presente nos folhelhos é, muitas vezes, a única propriedade do folhelho estudada para definir o tipo de fluido de perfuração, em função do alto potencial de expansibilidade deste argilomineral. Com isto, muitos autores associam o potencial de expansibilidade dos argilominerais com o potencial de reatividade dos folhelhos. Assim, argilominerais, constituintes dos folhelhos, com elevados valores de CTC conferem a estas rochas, maior potencial reativo em contato com os fluidos de perfuração.

Van Oort *et al.* (1995) em ensaios que visaram avaliar o efeito do conteúdo de argilominerais na eficiência de membrana, submeteram a oito diferentes tipos de folhelhos (Pierre I, Pierre II e diferentes amostras nomeadas da A a F) com diferentes propriedades (permeabilidade, porosidade, grau de cimentação) a uma mesma solução e concentração (mesma atividade da água). Resultados ressaltam a influência da superfície específica e da CTC como fatores que condicionam a eficiência de membrana. O autor chega à conclusão que uma alta eficiência de membrana é atribuída principalmente ao incremento da superfície específica e da CTC.

Segundo Al-Bazali *et al.* (2006), a CTC é uma medida de intensidade de carga negativa que envolve as camadas argilosas e, portanto, é a habilidade dos folhelhos atuarem como membranas semipermeáveis, baseados em exclusões elétricas de co-íons (ânions). Os autores depois de ensaios realizados, concluíram que a eficiência de membrana dos folhelhos se incrementa quando a CTC também é incrementada.

Zhang *et al.* (2008) apresenta a combinação dos efeitos da CTC e da permeabilidade na medida da eficiência de membrana do folhelhos. Os autores depois de submeter a diferentes tipos de folhelhos (Pierre, Arco-China, C1 e C2) a diversas soluções (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> e KCOOH) e a diferentes atividades da água (0,93 e 0,85), concluíram que a eficiência de membrana é diretamente proporcional a razão CTC/k e que altos valores de CTC/k correlacionam bem com altos valores de eficiência de membrana.

O ensaio para estimar a CTC dos argilominerais presentes nos folhelhos foi realizado utilizando o método do Acetato de Amônio (AA) descrito a seguir.

### 3.6.1. Método do Acetato de Amônio (AA)

A CTC pela técnica do acetato de amônio foi determinada seguindo metodologia proposta por Khalil (1993) e utilizada por Gaggiotti (1999), Perez (1997) e Rabe (2003). Esta metodologia permite calcular a capacidade de troca catiônica total, e identificar os cátions trocáveis. Consiste em deslocar os cátions originais das superfícies do mineral argiloso pelo íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) no tratamento da amostra com solução 1N de acetato de sódio neutro. Em seguida, o íon  $\text{Na}^+$  é deslocado pelo íon  $\text{NH}_4^+$  através do tratamento com solução 1N de acetato de amônio. Finalmente são analisadas as soluções, onde na solução tratada com acetato de sódio neutro, determinam-se os possíveis cátions deslocados pelo sódio e na solução tratada com acetato de amônio, a quantidade de sódio catiônico.

### 3.6.2. Metodologia Adotada na Preparação do Material

Para a realização do ensaio de AA foram necessários 30g de material seco e pulverizado livre de sais precipitados (provenientes dos fluidos dos poros) e dos vestígios de óleo mineral (utilizado para armazenar os folhelhos) que podem mascarar o valor real da CTC dos argilominerais. Como consequência, a metodologia adotada na preparação de material, é de muita importância. A seguir são apresentados os procedimentos que foram adotados.

- Os pedaços preservados em óleo mineral foram limpos com papel absorvente umedecidos com uma solução de etanol 20% em volume; seguidamente foram destorroados em almofariz e mão de gral para depois serem peneirados na peneira # 40 (Figura 3.12a);
- Aproximadamente 6 gramas deste material (passante na peneira #40) e 35 ml de solução de etanol (20% em volume), foram colocados em cada tubo da centrífuga, sendo centrifugados a 3000rpm por 15min (Figura 3.12b). Acabado o processo, o sobrenadante de cada tubo foi descartado e o procedimento repetido por três vezes;
- A seguir, lavou-se o material centrifugando-o com água deionizada a 3000rpm por 15min, no intuito de limpar o etanol que poderia ficar

presente nas amostras, da etapa anterior. Repetiu-se este processo por três vezes;

- Levou-se o material para estufa a 60°C por 24h e, em seguida, foi destorroado novamente e peneirando na peneira #40.

Esta metodologia descrita nos parágrafos acima, teve como base os trabalhos de Gaggiotti (1999) e Bertolino *et al.* (1999). Gaggiotti (1999) propõe a secagem do material somente a 60°C na tentativa de evitar qualquer dano à estrutura dos argilominerais presentes no folhelho. Bertolino *et al.* (1999) mostraram que somente após 4 lavagens de 4 gramas de folhelho usando 33ml de solução 15% de etanol e centrifugando o mesmo a 3000rpm por 15 minutos é que se retiram todos os sais precipitados provenientes do fluido de poros.



Figura 3.12 – (a) Destorroamento do folhelho e peneiramento na malha de 40# (b) Processo de centrifugação.

### 3.6.3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Para a determinação dos cátions trocáveis de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ba}^+$  foram realizadas as análises químicas nas soluções tratadas com acetato de sódio, e para determinar os cátions  $\text{Na}^+$  (que representa a capacidade de troca total), nas soluções tratadas com acetato de amônio. A análise dos cátions foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para o Pierre01 e por Absorção Atômica por Chama (AA-C) para o folhelho BC-01. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores de CTC obtidos pelo método do acetato de amônio (AA).

| Folhelho        | CTC Total<br>(meq/100g) | Cátions trocáveis (meq/100g) |                |                  |                  |                  |                 |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
|                 |                         | Na <sup>+</sup>              | K <sup>+</sup> | Mg <sup>++</sup> | Sr <sup>++</sup> | Ca <sup>++</sup> | Ba <sup>+</sup> |
| <b>Pierre01</b> | 7,15                    | 2,53                         | 1,10           | 2,09             | 0,02             | 1,40             | 0,01            |
| <b>BC-01</b>    | 34,95                   | 10,68                        | Tr             | 0,60             | 0,16             | 23,43            | 0,08            |

Obteve-se uma CTC muito baixa nos argilominerais do folhelho Pierre01, entretanto, este valor é similar ao apresentado por Al-Bazali (2005) (10,5 meq/100g). Cabe mencionar que Rabe (2003) estimou igualmente, um valor baixo da CTC nos argilominerais do folhelho C (10,90 meq/100g), proveniente, como o folhelho Pierre01, de bacias terrestres.

O folhelho BC-01 apresentou um valor superior e inferior, respectivamente, aos folhelhos B (26,2 meq/100g) e B-S (38,44 meq/100g) (Rabe, 2003), ambos provenientes da mesma bacia sedimentar deste folhelho (bacia de Campos).

Ainda da Tabela 3.4, pode-se observar que os cátions mais trocáveis Na<sup>+</sup> e Ca<sup>++</sup> do folhelho BC-01 são consideravelmente superiores aos valores obtidos para o folhelho Pierre01.

Os resultados do ensaio indicam que o folhelho BC-01 está constituído por argilominerais com maiores capacidades hidratáveis, por conseguinte, com maiores potenciais expansivos. Estas características fazem que este folhelho apresente um maior potencial reativo em contato com os fluidos de perfuração quando comparados com o folhelho Pierre01.

Segundo a bibliografia consultada (van Oort *et al.*, 1995, Al-Bazali, *et al.*, 2006), baseados em exclusões elétricas, o folhelho BC-01 apresentaria uma alta repulsão aniônica e uma maior seletividade iônica. Considerando estes postulados, e só este parâmetro, poderia-se inferir que este folhelho por possuir elevados valores da CTC apresentaria uma maior eficiência de membrana quando comparado ao folhelho Pierre01.

### 3.7. Análises dos Fluidos de Poros

Em estudos relacionados à reatividade do folhelho, a estimativa da natureza dos fluidos dos poros pode contribuir na determinação dos mecanismos de

transferência de massa entre as fases líquidas do fluido de perfuração e do folhelho (Perez, 1997).

Hale *et al.* (1992), em estudos que visaram determinar a influência de potencial químico na estabilidade de poços, chegaram à conclusão que os íons provenientes dos fluidos de perfuração podem interagir adversamente com os constituintes dos folhelhos, entre eles o fluido de poros; conduzindo a uma redução de resistência e futuro colapso do poço.

### 3.7.1.

#### Procedimentos do Ensaio

A composição do fluido intersticial foi determinada utilizando-se a técnica de extração de fluidos (fluido sobrenadante), desenvolvida por Schmidt (1973) e descrita a seguir.

É necessário 20g de material passante na peneira #40, e seco em estufa por 24h para precipitar os sais que compõem o fluido intersticial (fluido dos poros).

Toma-se uma quantidade de cerca de 4g e coloca-se num volume de 60ml de solução de etanol (15%) e água destilada; esta solução é para promover a floculação dos sais durante a centrifugação. O conjunto é levado ao ultra-som durante 1h, de modo a favorecer a lixiviação dos sais dissolvidos nos poros, em sequência é centrifugado numa velocidade de 3000rpm, por 20min e o sobrenadante coletado. Este processo é feito por três ou quatro vezes, de modo a garantir que todos os sais precipitados sejam coletados. O fluido é decantado e filtrado no papel filtro Watman N°40, para depois ser evaporado num banho quente com temperatura regulada até que o resíduo tenha somente água livre de álcool e amostra. Cuidadosamente é adicionada água destilada para o envio e posterior análise da solução (40ml).

As análises químicas foram feitas no laboratório de caracterização de águas da PUC-Rio, determinando-se os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , por absorção atômica e os ânions  $\text{Cl}^-$ , e  $\text{SO}_4^{-2}$  por cromatografia iônica, segundo as informações do laboratório. Para fazer a média dos resultados obtidos foram enviadas para as análises, duas amostras para cada folhelho ensaiado.

A partir dos índices físicos calculados, utilizando-se a porosidade de cada tipo de folhelho, calculam-se as concentrações dos íons dissolvidos nos poros das amostras.

### 3.7.2. Apresentação e Discussão dos Resultados

A Tabela 3.5 apresenta os resultados das análises químicas dos fluidos presentes nos poros dos folhelhos BC-01 e Pierre01.

Tabela 3.5 – Concentração dos íons dissolvidos nos poros das amostras (mg/l).

| Folhelho | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |
|----------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| Pierre01 | 3 948           | 312            | 714              | 135              | 224             | 5 174                         |
| BC-01    | 14 559          | 338            | 446              | 13               | 12 510          | 9 521                         |

Pode-se observar que os teores de Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> dos fluidos de poros do folhelho BC-01 são consideravelmente superiores aos teores estimados desses íons no folhelho Pierre01; no entanto, estes valores são muito parecidos aos teores de Na<sup>+</sup> (14385 mg/l), Cl<sup>-</sup> (12769 mg/l) e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (9354 mg/l) estimados por Rabe (2003) no folhelho A proveniente da Bacia de Campos.

O mesmo autor obteve baixos teores de Cl<sup>-</sup> (Tr), SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (23 mg/l) e Na<sup>+</sup> (5342 mg/l) no fluido dos poros do folhelho C. Em função dos resultados obtidos, os baixos teores desses íons no folhelho Pierre01 confirmam a origem sedimentar desta rocha.

### 3.8. Composição Mineralógica

A avaliação da composição química dos constituintes dos folhelhos Pierre01 e BC-01 foi realizada por meio de análises químicas, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X. A identificação dos seus minerais foi realizada por difratometria de raios-X (DRX), além do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

### 3.8.1. Análises Químicas

As análises químicas foram realizadas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X que permite quantificar os óxidos que compõem a amostra total. A fusão para a determinação dos óxidos foi obtida com tetraborato de lítio, conforme informações da Lakefield Geosol Laboratórios Ltda., onde o ensaio foi realizado.

Para a preparação de amostra, seguiu-se a metodologia usada por Rabe (2003) empregando-se 30g de cada material. A perda ao fogo (P.F) foi realizada por calcinação a 1000°C até alcançar constância de peso e engloba a perda de H<sub>2</sub>O, S, CO<sub>2</sub> e os componentes voláteis da matéria orgânica.

Na Tabela 3.6 apresentam-se os resultados das análises químicas dos folhelhos estudados nesta dissertação. Verifica-se que os dois tipos de folhelhos apresentam maior proporção de silicatos e aluminatos, indicando a existência de quartzo (SiO<sub>2</sub>) e dos argilominerais como a caulinita, esmectita, ilita e vermiculita.

Os teores de óxido de cálcio (CaO) e de óxido de magnésio (MgO) indicam, respectivamente, a presença de calcita e dolomita em ambos folhelhos. O maior teor de CaO do folhelho BC-01 quando comparado com o folhelho Pierre01, confirma a presença de microfósseis de organismos marinhos (carapaças). Verifica-se também que o folhelho Pierre01 possui maior proporção de sílica em relação ao folhelho BC-01, esta poderia ser uma evidência que este folhelho apresenta também uma cimentação silicosa além da carbonática.

A presença de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) e óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) no folhelho BC-01 e Pierre01 são quase totalmente devido a micas. Por outro lado, a presença de óxido de ferro (FeO) indica a presença de pirita e a possível presença de ilmenita ou clorita em ambos folhelhos.

Baixas porcentagens de óxido de titânio se apresentam nestes folhelhos. Segundo Santos (1975) a presença de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) ocorre em quase todas as argilas sedimentares, sendo rutilo, ilmenita ou anastásio os minerais acessórios mais comuns, deste modo, segundo os resultados obtidos, se poderia ter um desses minerais acessórios na estrutura de ambos os folhelhos.

O folhelho B (proveniente da bacia de Campos) estudado por Rabe (2003) apresenta teores de carbonato de cálcio (15,1%) ligeiramente superiores aos

obtidos no folhelho BC-01 (11,3%), ambos os valores consideravelmente superiores aos obtidos para o folhelho Pierre01 (2,7%).

Ao finalizar as análises químicas, se obtêm uma análise preliminar dos minerais presentes na estrutura da rocha. A difratometria de raios X (DRX), assim como o microscópio electrónico de varredura (MEV) complementaram os estudos na identificação mineralógica destes folhelhos.

Tabela 3.6 – Análises químicas dos constituintes dos folhelhos.

| Óxidos          | Composição porcentual |                  |                                |                  |                                |      |     |      |                   |                  |                               |       |
|-----------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-----|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
|                 | BaO                   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P.F.  |
| <b>Pierre01</b> | 0,07                  | 61,8             | 15,1                           | 0,57             | 5,2                            | 0,09 | 2,7 | 2,7  | 1,1               | 2,8              | 0,19                          | 8,75  |
| <b>BC-01</b>    | 0,05                  | 48,6             | 15,9                           | 0,69             | 5,2                            | 0,03 | 1,3 | 11,3 | 1,9               | 2,6              | 0,11                          | 13,47 |

### 3.8.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é um estudo qualitativo, que permite identificar os constituintes mineralógicos de amostras cristalinas através da identificação de suas distâncias basais nos difratogramas (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina). No caso de minerais com distâncias basais similares, tratamentos adicionais com etilenoglicol e aquecimento são realizados para diferenciá-los.

A técnica de difração de raios X para a identificação dos argilominerais (Carrol, 1970; Brown and Brindley, 1980) foi utilizada para reconhecer os principais minerais constituintes dos folhelhos Pierre01 e BC-01. Para isso foi realizada varredura no material destorroado, passante na peneira #40, característico da fração total e no material dimensão argila para identificação dos argilominerais. Foram realizadas leituras de  $2\theta$  variando de 3° a 80° para a fração total e de 2° a 30° para a fração argila utilizando um difratômetro da marca SIEMENS modelo D-5000, do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) - PUC-Rio.

### 3.8.2.1. Seleção de Material e Preparação de Lâminas

Para realização do ensaio é necessário preparar lâminas orientadas com frações características das rochas em questão. Desta forma, para a identificação dos minerais foram realizadas varreduras em materiais característicos da fração total, e da fração argila.

Para seleção do material característico da fração total, o folhelho foi destorroado em mão de gral de acordo com o procedimento da norma NBR 6457/86 e peneirado na peneira #40. O material passante nesta peneira foi utilizado para confecção das lâminas que devem ter dimensões 2,0 x 2,5cm visto que este é o tamanho ideal para utilização no difratômetro.

A preparação do material para varredura pode ser realizada utilizando-se o método do pó (Figura 3.13), do esfregaço ou da pipetagem. Neste trabalho para a preparação de amostras características da fração total utilizou-se o método do pó, cuja varredura (leitura de  $2\theta$ ) deve ser realizada de  $3^\circ$  a  $80^\circ$ .



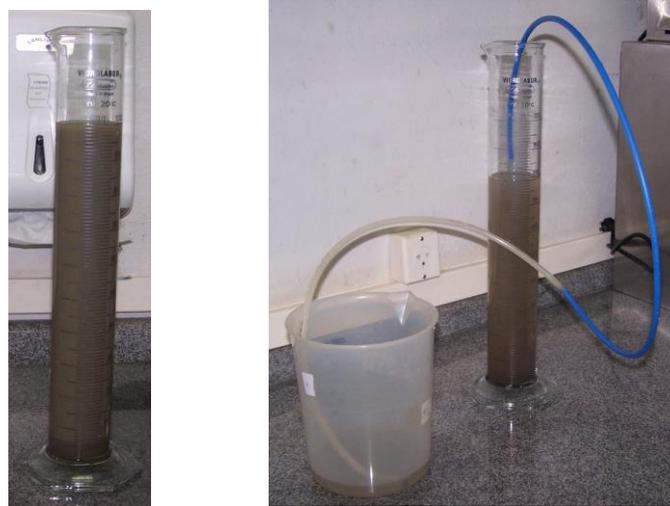
Figura 3.13 – Imagem ilustrando a lâmina da fração total preparada utilizando o método do pó.

Para seleção do material característico da dimensão argila ( $<2\mu\text{m}$ ) realizou-se o seguinte procedimento utilizado comumente para a separação dessa fração:

- Foram lavados, aproximadamente 20g do folhelho destorroado e passante na peneira #40, da mesma forma que para a preparação do material do ensaio de CTC.
- O material lavado foi levado para uma proveta de 1000ml, completando o volume com água destilada e deionizada.

- Após agitar a solução para que todo o material fique em suspensão (Figura 3.14 a), deixou-se decantar por 24h.
- Após 24h, com auxílio de uma mangueira, coletou-se o líquido presente nos primeiros 20 cm da proveta (Figura 3.14 b).
- O material coletado foi levado para a estufa a 60 °C até a evaporação da água; a seleção desta temperatura é para evitar qualquer dano à estrutura dos argilominerais.

Foram realizadas três coletas de material garantindo que se tenha quantidade de material suficiente para confecção das lâminas.



(a) Solução em suspensão (b) Coleta do fluido em suspensão.

Figura 3.14 – Seleção do material característico da dimensão argila.

De posse da coleta do material e posterior secagem, preparou-se as lâminas para o difratômetro. Foi utilizada a técnica de orientação por pipetagem para a fração argila (Figura 3.15a e 3.15b); desta forma, preparou-se quatro lâminas: uma para varredura natural, outra para varredura após aquecimento a 500°C, outra para varredura após tratamento com etilenoglicol (glicolagem) e uma quarta lâmina de reserva para eventual substituição.

A varredura (leitura de  $2\theta$ ) desta fração foi realizada de 2 a 30° somente, visto que os principais picos dos argilominerais encontram-se nesta faixa.

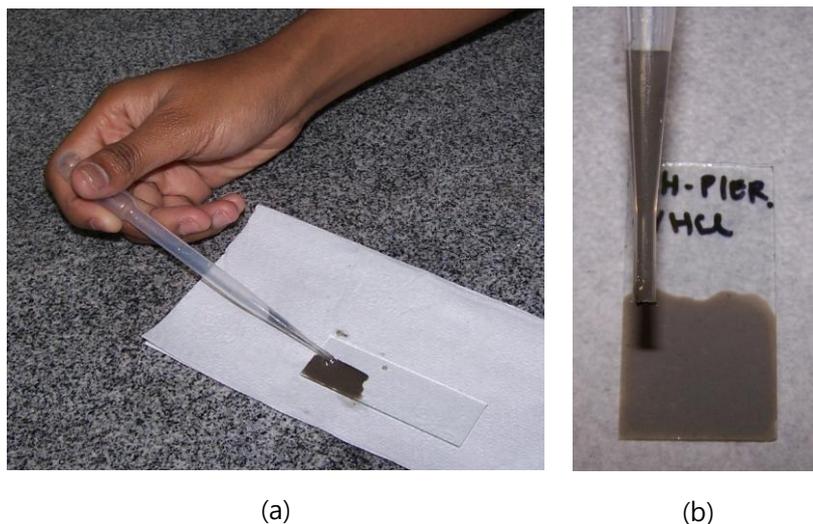


Figura 3.15 – Preparação das lâminas por pipetagem.

O processo de aquecimento da lâmina foi realizado em mufla elevando-se a temperatura progressivamente até se atingir 500°C. A lâmina permaneceu nesta temperatura por 4h. Após este tratamento, retirou-se cuidadosamente a lâmina da mufla e foi acondicionada num dissecador até o momento da varredura.

No processo de glicolagem, se acomodou a lâmina dentro de um dissecador (Figura 3.16a) contendo etilenoglicol e, em seguida, realizou-se um pequeno vácuo até o momento que o etilenoglicol comece a borbulhar (Figura 3.16b). A lâmina permaneceu neste ambiente por 24h antes da varredura, sendo retirada do dissecador diretamente para o difratômetro.



Figura 3.16 – Processo de glicolagem das lâminas

### 3.8.2.2. DRX do Folhelho BC-01

A Figura 3.17 apresenta o difratograma da fração total do folhelho BC-01 onde é possível perceber de 3° a 6° picos referentes aos argilominerais (esmectita/clorita/vermiculita) e os picos da ilita (I), caulinita (C), quartzo (Q) e calcita (Ca).

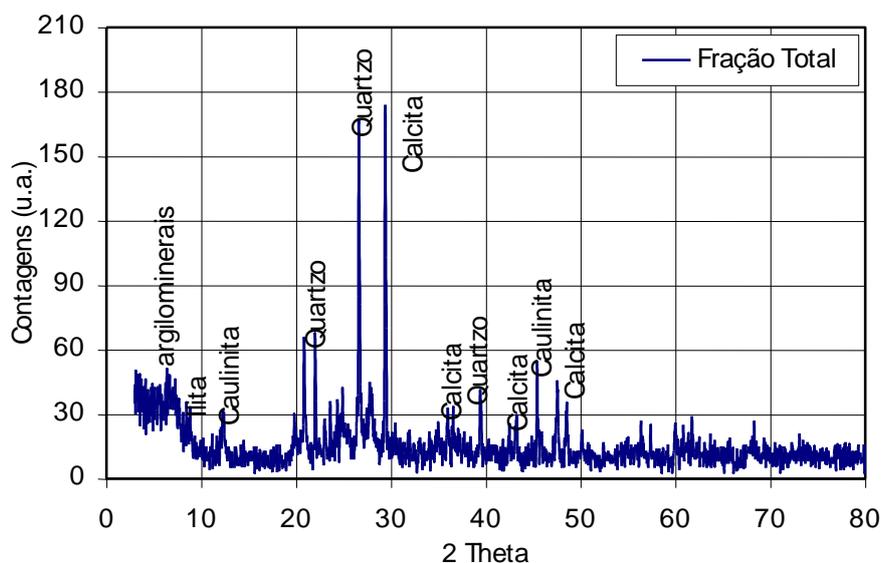


Figura 3.17 – Difratograma da fração total do folhelho BC-01.

De forma a avaliar a hipótese dos carbonatos reduzirem a intensidade dos picos referentes aos argilominerais, na fração argila, foram confeccionadas lâminas do material natural e tratado com ácido clorídrico (HCl). A Figura 3.18 apresenta os difratogramas destas duas lâminas. Pode-se observar que os picos referentes aos argilominerais permanecem idênticos, não sendo influenciados pela presença do carbonato de cálcio (calcita). Observa-se também que o pico referente ao carbonato de cálcio na fração argila tratada com HCl desaparece, mostrando a eficiência do tratamento químico na eliminação deste mineral.

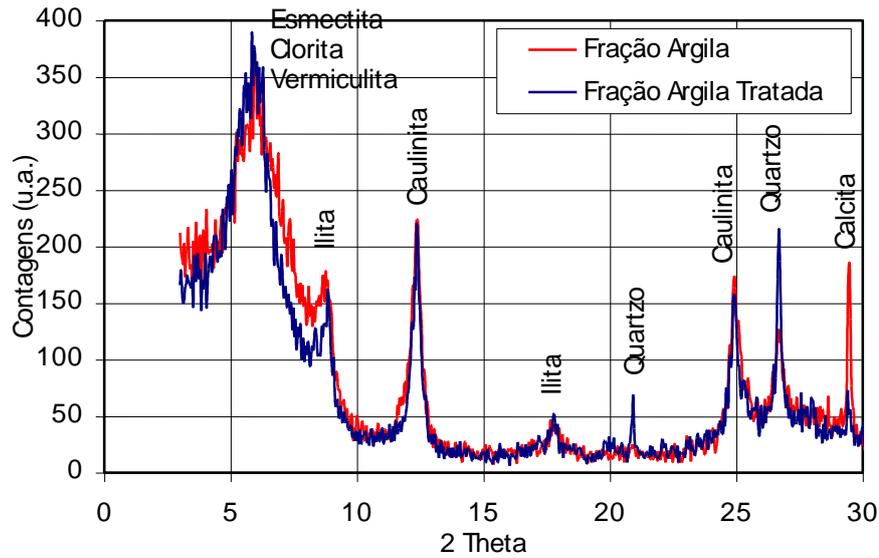


Figura 3.18 – Difratogramas da fração argila do folhelho BC-01 com tratamento e sem tratamento.

Como pode ser visto na Figura 3.18, somente com este difratograma não é possível a identificação dos argilominerais esmectita, clorita e vermiculita, visto que todos, nesta condição, possuem distância interplanar basal de  $14\text{\AA}$  (angstroms), ou seja, com os picos por volta dos  $6^\circ$ . Desta forma, para uma melhor identificação dos argilominerais, é necessário um tratamento prévio das amostras com aquecimento a  $350^\circ\text{C}$  e glicolagem.

Quando se faz o tratamento térmico a  $350^\circ\text{C}$  eliminam-se as moléculas de água existentes entre as camadas dos argilominerais esmectita e vermiculita fazendo com que a distância interplanar basal destes seja reduzida para  $10\text{\AA}$ , mesmo valor do argilomineral ilita. Isso faz com que o pico referente à ilita seja mais intenso, como pode ser visto na Figura 3.19. Vale indicar que a clorita possui a propriedade de não sofrer alteração com o aquecimento. Desta forma, caso se tenha clorita no folhelho, o pico de  $6^\circ$ , ou distância interplanar basal de  $14\text{\AA}$ , não se alteraria. Como pode ser observado na Figura 3.19, o pico nesta região foi totalmente reduzido indicando a inexistência deste argilomineral.

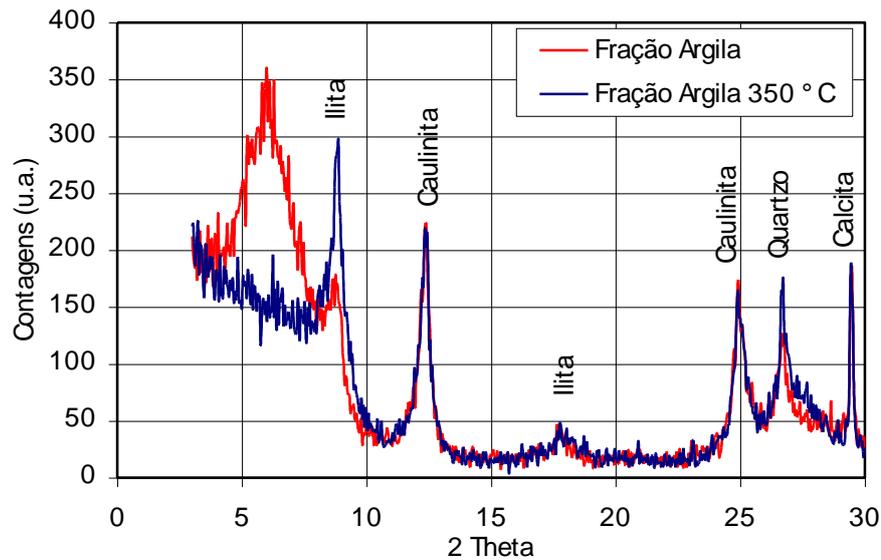


Figura 3.19 – Difratogramas da fração argila do folhelho BC-01. Lâmina natural e tratada a 350°C.

Verificada a inexistência de clorita, agora fica discernir se o pico de 6° refere-se à esmectita ou à vermiculita. Para saber qual dos dois argilominerais está presente é necessário fazer o tratamento com etilenoglicol. Quando se coloca o folhelho num ambiente fechado cujo vapor esteja saturado com esta substância, as moléculas de água do argilomineral esmectita são substituídas pelo etilenoglicol. Esta substituição provoca um aumento da distância interplanar basal de 14Å para 17Å. Este efeito não é observado caso o argilomineral seja a vermiculita. A Figura 3.20 apresenta o difratograma onde se observa o deslocamento do pico de 6° (14Å) para aproximadamente 5° correspondente a 17Å, mostrando que é a esmectita o argilomineral presente neste folhelho.

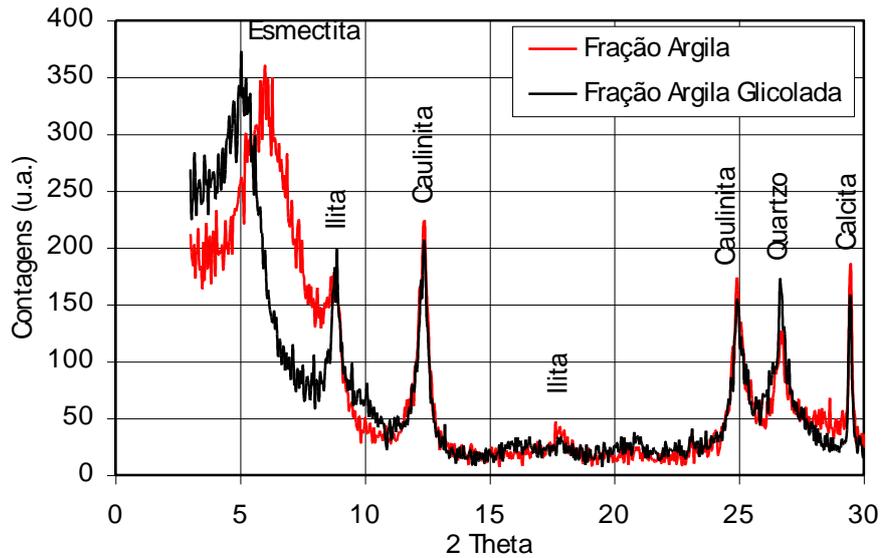


Figura 3.20 – Difratogramas da fração argila do folhelho BC-01. Lâmina natural e tratada com etilenoglicol a 350°C.

Em resumo, pode-se concluir que os principais minerais presentes no folhelho BC-01 observados pela técnica da difração de raios X são a calcita, o quartzo, a caulinita, a ilita e a esmectita.

### 3.8.2.3. DRX do Folhelho Pierre01

Para o folhelho Pierre01, os mesmos procedimentos adotados na difração do folhelho BC-01 foram utilizados. Como ficou evidente que os conteúdos de carbonatos não reduzem a intensidade de pico dos argilominerais, não se fez nenhum tratamento prévio com HCl.

As Figuras 3.21 e 3.22 apresentam os difratogramas, respectivamente, da fração total e da fração argila do folhelho Pierre01. Na fração total ficam característicos os picos referentes aos minerais: quartzo, ilita e caulinita. Na avaliação da fração argila após o tratamento das lâminas por aquecimento e glicolagem destacou-se a presença da esmectita, quartzo, ilita e caulinita.

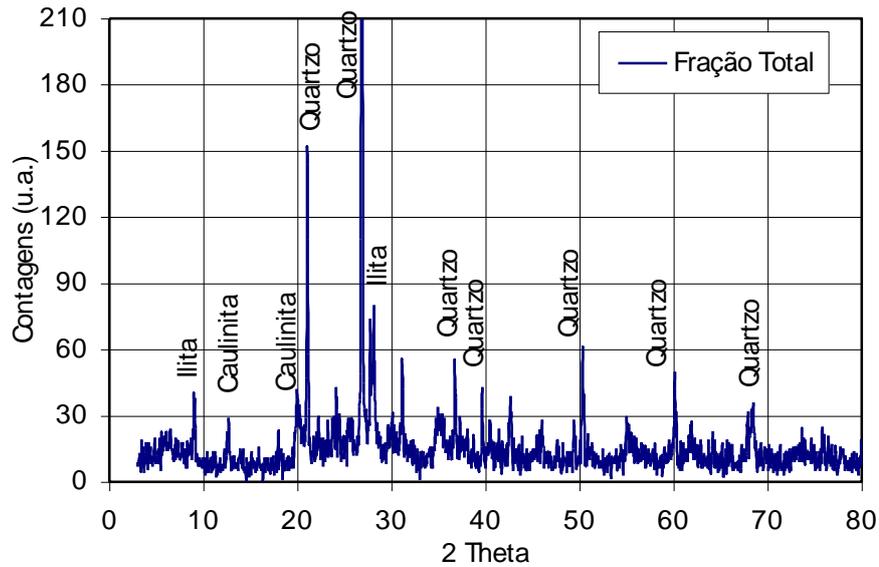


Figura 3.21 – Difratograma da fração total do folhelho Pierre01.

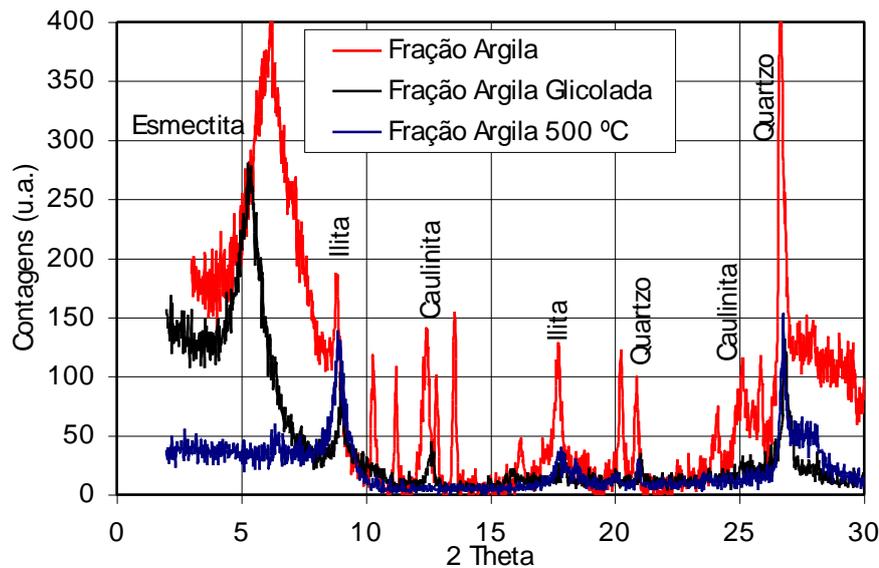


Figura 3.22 – Difratograma da fração argila do folhelho Pierre01. Lâmina natural, aquecida e glicolada.

#### 3.8.2.4. Comentários Gerais da DRX

Pela metodologia adotada no ensaio, que inclui a preparação de amostras, confecção de lâminas e os tratamentos por aquecimento e glicolagem, não ficou

evidente a presença de camadas mistas. Porém, foi descartada a presença de clorita e vermiculita em ambas as estruturas.

Os dois tipos de folhelho, basicamente estão constituídos na fração total, por minerais de quartzo ilita e caulinita e na fração argila por esmectita, ilita, caulinita e quartzo além dos minerais acessórios e de estruturas amorfas não identificadas.

Pode ser observado nos difratogramas tanto da fração total e da fração argila, que o folhelho BC-01 apresenta o mineral calcita com um pico bem definido, por outro lado, observa-se que o folhelho Pierre01 não apresenta este mineral em nenhuma das suas duas frações. Estes resultados confirmam as análises de perda de massa e análises químicas feitas anteriormente, indicando que o folhelho BC-01 apresenta na sua estrutura o mineral calcita como agente cimentante, em quantidade consideravelmente superior à do folhelho Pierre01.

Segundo os resultados dos ensaios de capacidade de troca catiônica (CTC), o folhelho BC-01, quando comparado com o folhelho Pierre01, apresenta na sua estrutura, argilominerais com maiores capacidades hidratáveis e expansíveis, como é o caso dos minerais esmectita ou vermiculita; sendo que através dos ensaios de DRX foi descartada a possível presença de vermiculita em ambas as estruturas, podemos inferir então, que o folhelho BC-01 possivelmente apresentaria maiores porcentagens de esmectita em relação ao folhelho Pierre01.

### **3.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

De forma a completar a análise mineralógica dos folhelhos foram confeccionadas lâminas delgadas e fragmentos de rocha, que posteriormente, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observar as amostras com grande aumento e resolução das imagens, possibilitando a descrição direta da laminação, textura, orientação e superfície dos minerais. Esta técnica é possível acoplar o analisador EDS (*“Energy Disperse Spectrometry”*), que identifica a constituição química do material em pontos selecionados da amostra. A MEV e EDS complementam grandemente os estudos de microscopia ótica e difratometria de raios-x. As análises de MEV foram realizadas no Digital Scanning Microscope

– Modelo DSM 960 – Marca Zeiss do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC (DCMM-PUC).

### **3.8.3.1. MEV do Folhelho BC-01**

Através da MEV foi possível observar que este folhelho apresenta granulometria fina e relativamente homogênea. Foram também observadas a presença de uma grande concentração de microfósseis de organismos marinhos, principalmente carapaças de foraminíferos parcialmente substituídas por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e eventualmente, por pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Estas carapaças calcárias atuam como agentes cimentantes.

A Figura 3.23a apresenta aglomerados de pirita formando parte da estrutura da rocha; é possível perceber a textura homogênea que a rocha apresenta, já na Figura 3.23b pode-se observar um espaço vazio sobre a superfície da rocha, provavelmente foi preenchido por algum tipo de aglomerado ou foi lugar de um molde fóssil que foi removido.

A Figura 3.24a apresenta a distribuição na rocha de várias carapaças calcárias de invertebrados, principalmente de foraminíferos, as quais estão preenchidas parcialmente ou totalmente por calcita e por grãos bem cristalizados de pirita ( $\text{FeS}_2$ ); na Figura 3.24b se apresenta a EDS, confirmando a presença de pirita na zona indicada.

Na Figura 3.25a, observa-se a laminação muito fina desta rocha, as quais poderiam funcionar como tetos que cobrem os grãos bem cristalizados de pirita, já na Figura 3.25b se apresenta esta laminação com maior detalhe.

Na Figura 3.26 observa-se um aglomerado de pirita bem cristalizada preenchendo os poros da rocha e a EDS dos seus grãos.

Na Figura 3.27a se observa uma carapaça de foraminífero preenchida por calcita, o espaço entre este e a matriz da rocha definem macroporos da ordem de  $2\mu\text{m}$  ( $20000\text{Å}$ ) que aumentam consideravelmente a sua porosidade, já a Figura 3.27b apresenta o EDS realizado no fóssil encontrado.

A figura 3.28a do lado esquerdo, apresenta os conglomerados de pirita com aspecto framboidal, na figura 3.28b apresenta-se a EDS do ponto selecionado, indicando os elementos base dos argilominerais (Si, Al, Fe) e a presença de cálcio.

Cabe mencionar que a calcita e a pirita contribuem para diminuição da porosidade da rocha.

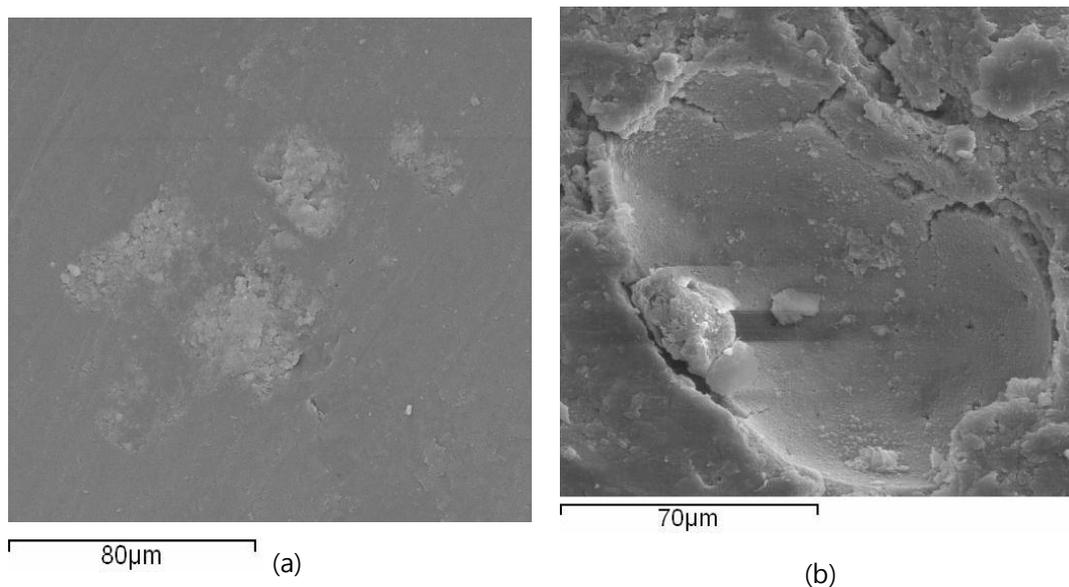


Figura 3.23 – Fotomicrografias da amostra do folhelho BC-01: (a) Textura homogênea, aglomerado de pirita (clara) (b) Espaço vazio na superfície da rocha.

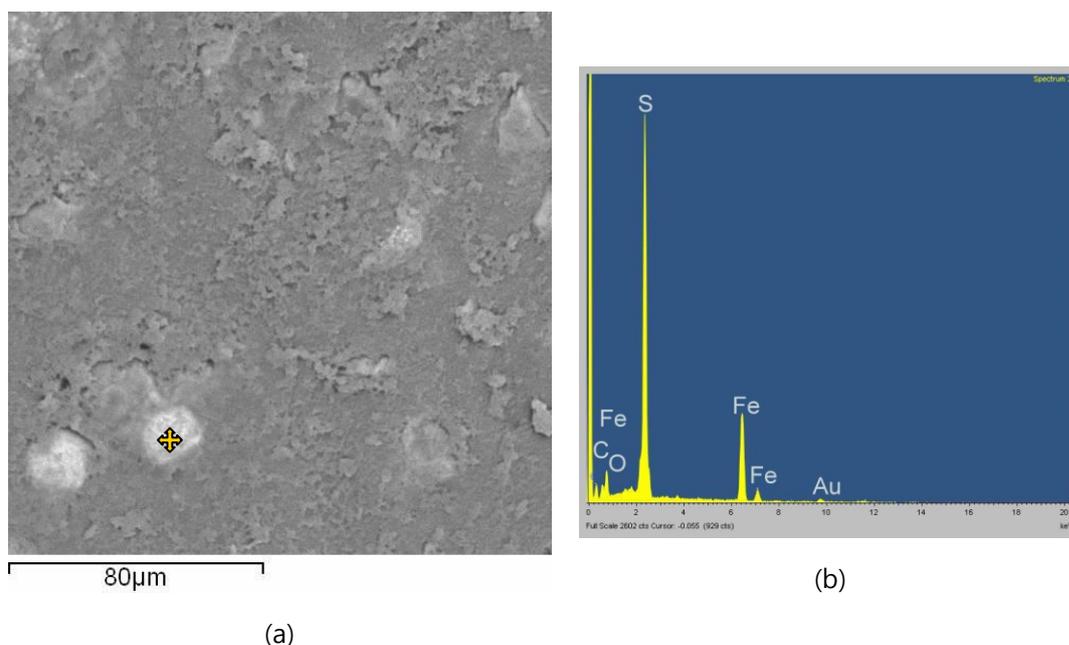


Figura 3.24 – Fotomicrografia da amostra do folhelho BC-01: (a) Aglomerados de pirita (clara) na superfície do folhelho (b) EDS da zona indicada ( $\text{FeS}_2$ ).

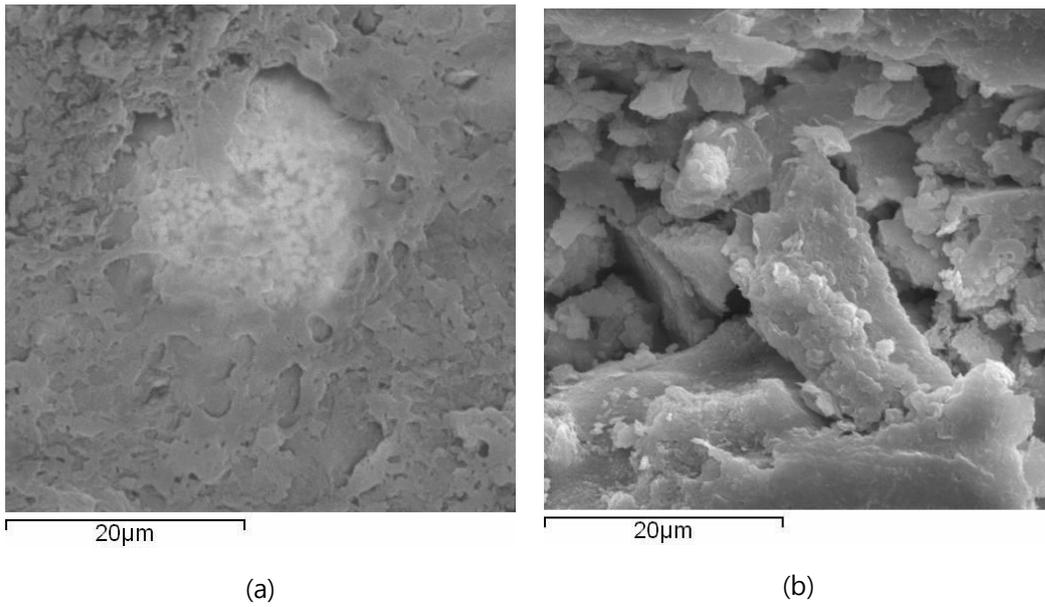


Figura 3.25 – Fotomicrografias da amostra do folhelho BC-01: (a) Estrutura laminar cobrindo os aglomerados de pirita (b) Detalhe da estrutura laminar.

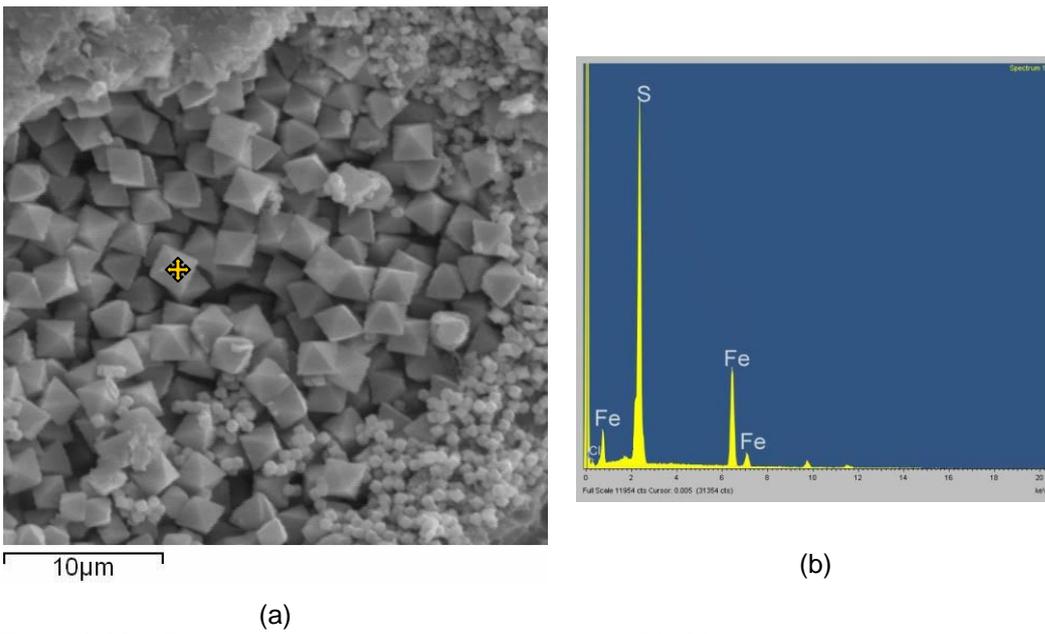


Figura 3.26 – Fotomicrografia da amostra do folhelho BC-01: (a) Aglomerado de pirita bem cristalizada (b) EDS dos grãos de pirita ( $FeS_2$ ).

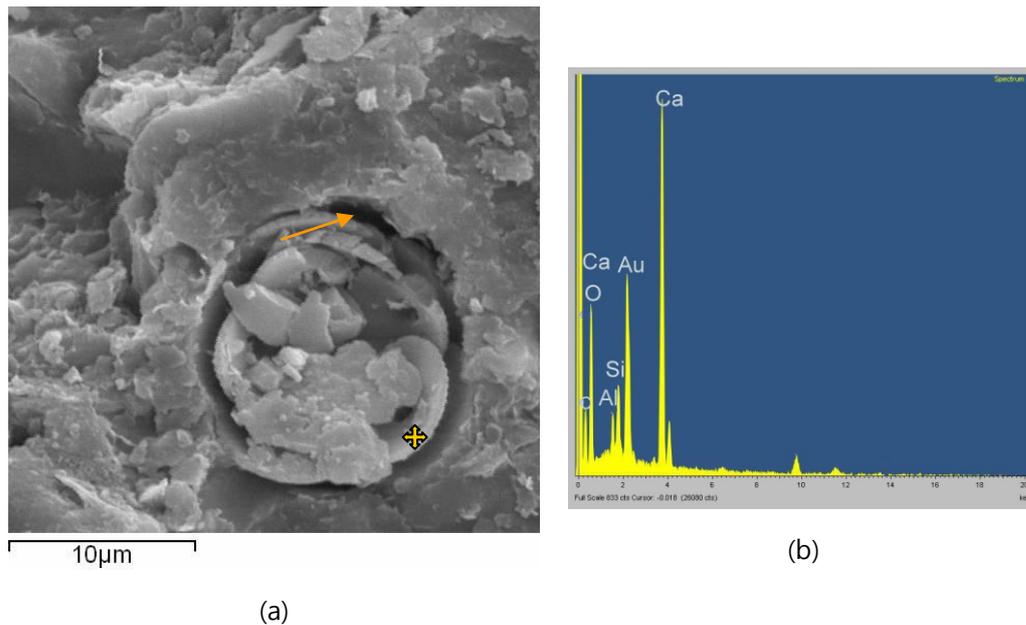


Figura 3.27 – Fotomicrografia da amostra do folhelho BC-01: (a) Carapaça de foraminífero preenchida por calcita (b) EDS do fóssil encontrado ( $\text{CaCO}_3$ ).

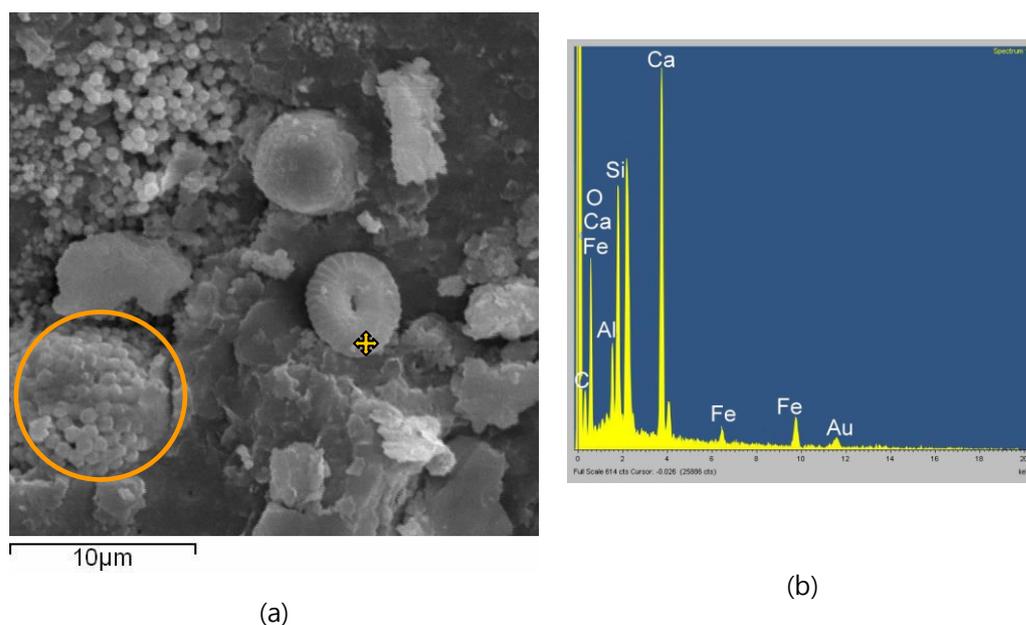


Figura 3.28 – Fotomicrografia da amostra do folhelho BC-01: (a) Pirita framboidal (b) EDS da zona indicada.

Através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura, os autores Fontoura *et al.* (1999), Rabe (2003) e Muniz (2005) comprovaram respectivamente, que os folhelhos B, B-S e B-L oriundos da Bacia de Campos possuem grande quantidade de carbonato de cálcio, proveniente de microfósseis, que atuam como agente cimentante. O folhelho BC-01 proveniente desta mesma

Bacia apresenta também, como mostrado, grande quantidade de carbonatos de cálcio provenientes de microfósseis que formam parte da sua estrutura; resultados, entre outros, que confirmam a origem da sua formação.

### **3.8.3.2. MEV do Folhelho Pierre01**

Segundo Crook e Yu (2002), o folhelho Pierre01 tem idade geológica do cretáceo superior e apresenta acumulações marinhas de lama, silte e areia depositada nas partes mais profundas do Mar Epicontinental Cretáceo antigo que cobriu muito a região interior oeste da América do Norte.

As análises feitas em microscópio óptico indicam que o folhelho Pierre01 é de coloração escura quase preta, apresentando granulação muito fina e homogênea.

Através do MEV foi possível confirmar que este folhelho apresenta textura e granulometria muito homogênea, não sendo observados microfósseis de organismos marinhos.

Na Figura 3.29a pode-se observar que a estrutura apresenta laminação sedimentar com uma orientação muito definida podendo ser identificada na escala indicada; na Figura 3.29b identificam-se grãos de pirita (clara) e mica (escura) disseminados por todo folhelho.

Na Figura 3.30b apresenta-se a EDS do ponto indicado (Figura 30a), onde detectaram-se os elementos silício, alumínio, magnésio, ferro, cálcio, potássio e titânio na matriz da rocha; todos estes elementos foram reconhecidos nas análises químicas realizadas anteriormente.

As Figuras 3.31a e 3.31b apresentam uma vista geral da estrutura do folhelho na escala indicada, podem ser observados grãos de quartzo espalhados na superfície da rocha.

A Figura 3.32a indica em detalhe a estrutura do folhelho, verificando-se a existência de micas e piritas em toda a superfície da rocha; a Figura 3.32b apresenta a EDS de toda a zona observada, indicando além desses minerais a presença dos minerais argílicos.

A Figura 3.33a exibe dois aglomerados de pirita com aspecto framboidal; a Figura 3.33b se exibe o EDS da zona indicada, confirmando o mineral presente.

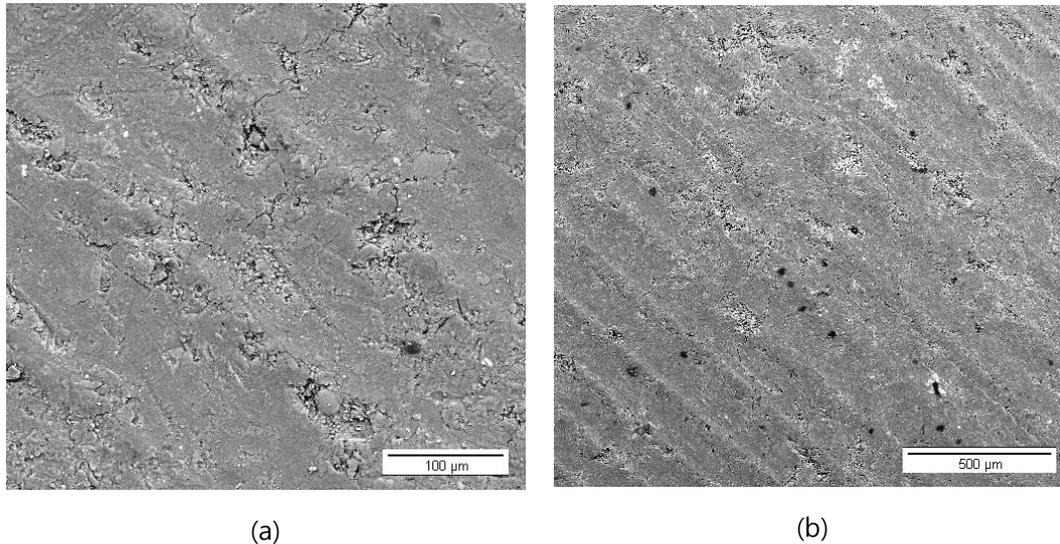


Figura 3.29 – Fotomicrografias da amostra do folhelho Pierre01: (a) Textura homogênea e detalhe da laminação (b) Piritas (clara) e micas (escura) disseminadas no folhelho

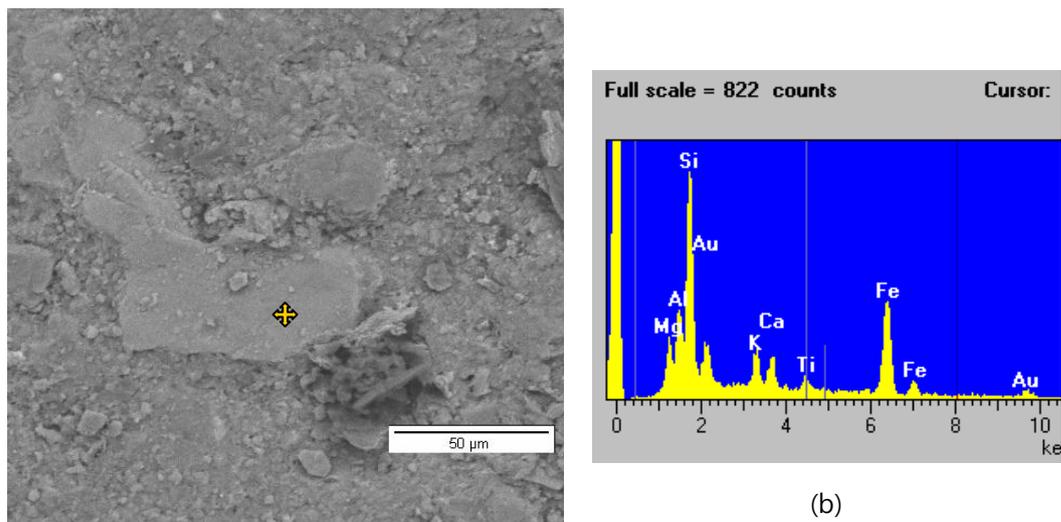


Figura 3.30 – Fotomicrografia da amostra do folhelho Pierre01: (a) Vista geral do folhelho (b) EDS da matriz da rocha no ponto indicado.

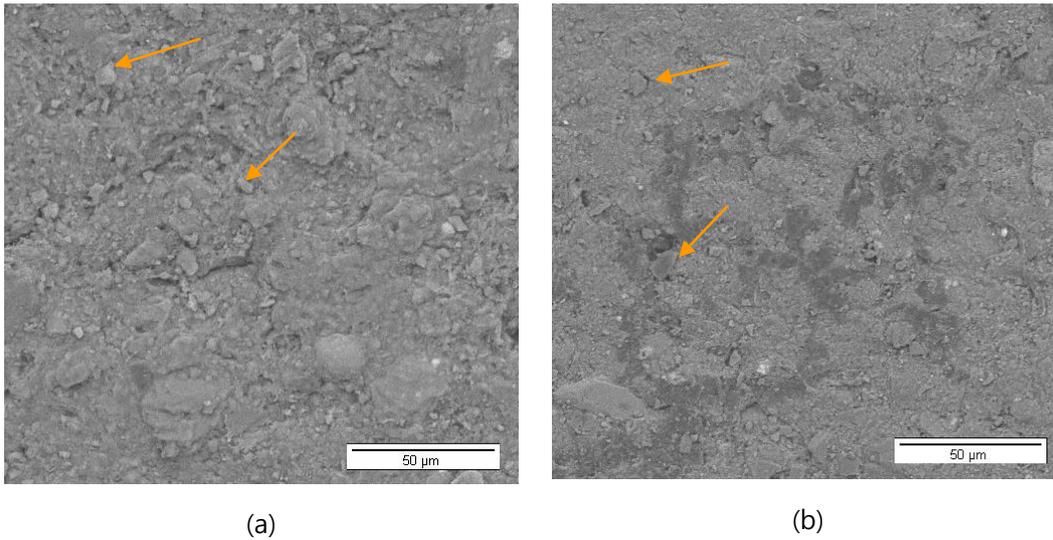


Figura 3.31 – Fotomicrografias da amostra do folhelho Pierre01: (a) e (b) Vista geral da estrutura do folhelho, presença de grãos de quartzo espalhados na sua superfície.

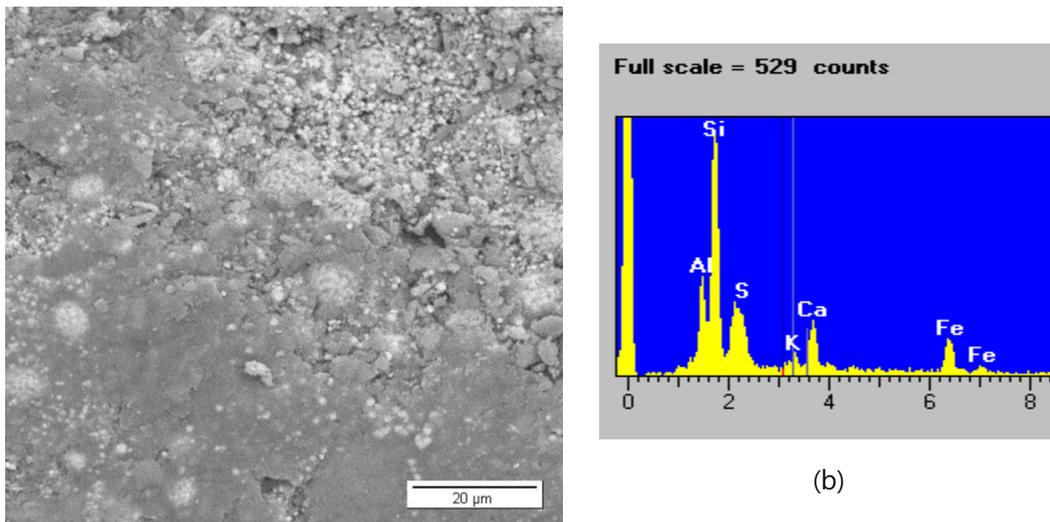


Figura 3.32 – Fotomicrografia da amostra do folhelho Pierre01: (a) Vista em detalhe do folhelho, presença de micas e piratas (b) EDS total da zona observada.

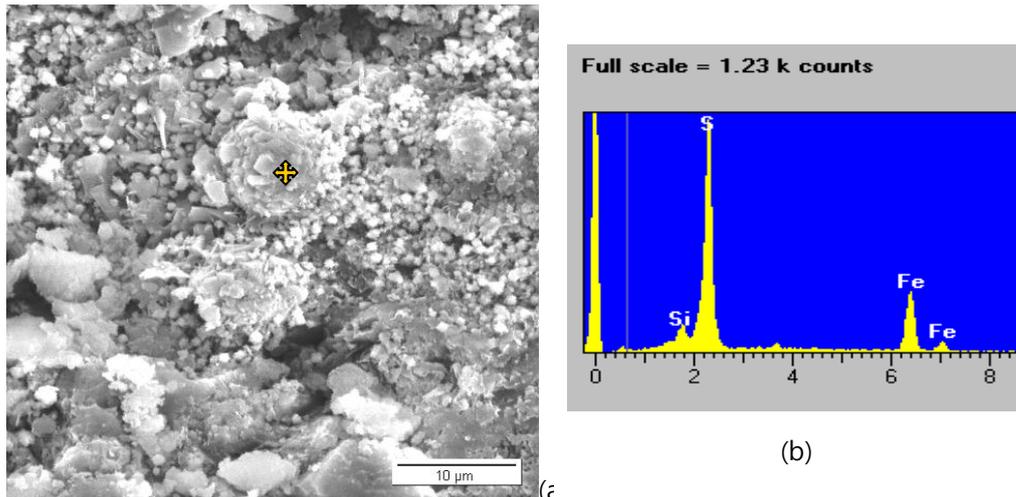


Figura 3.33 – Fotomicrografia da amostra do folhelho Pierre01: (a) Aglomerados de pirita com aspecto framboidal (b) EDS do ponto indicado, pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

### 3.9. Porosimetria por Injeção de Mercúrio

A maioria dos folhelhos exibe diâmetros dos poros maiores que os diâmetros dos íons hidratados, como consequência, os diâmetros dos poros têm um papel importante no ingresso de íons que diminui o fluxo osmótico em favor da estabilidade (Osuji *et al.*, 2008).

O estudo dos espaços vazios é de grande importância para definir o transporte de massa (íons e água) através dos folhelhos, tanto pelas dimensões dos poros como pela superfície específica dos canais definidos por estes.

A descrição do espaço poroso dos folhelhos foi feita utilizando o método de porosimetria por injeção de mercúrio, técnica introduzida por Ritter e Drake (1945), utilizada para estudar a geometria dos poros interconectáveis de um material poroso.

O raio de poros ( $r$ ) é função da tensão interfacial do fluido intrudido, no caso é o mercúrio ( $\sigma_{\text{Hg}} = 484,6 \pm 1,5 \text{ N/mm}$ ), do ângulo de contato ( $\theta = 130^\circ$ ) e de cada incremento de pressão aplicado ( $\Delta P$ ), e pode ser obtida através da expressão de Washburn (1921):

$$r = \frac{2\sigma_{\text{Hg}} \cos \theta}{\Delta P} \quad (3.5)$$

Os resultados deste ensaio são apresentados em gráficos que relacionam o diâmetro de poros ao volume de mercúrio intrudido (% de  $V_p$ ) na forma acumulativa e incremental. Observando a curva de distribuição acumulativa, tem-se noção de qual é o percentual que um determinado intervalo de tamanho de poros ocupa do volume total de poros da amostra. A curva de distribuição incremental é formada pela envoltória de um conjunto de pontos que representam incrementos de pressões.

A partir deste ensaio, também é possível determinar a porosidade interconectada representada pelo somatório das áreas dos poros interconectáveis do folhelho. Desta forma, medem-se apenas os poros que se interconectam, ou seja, aqueles poros que são alcançados pelo mercúrio; este valor é naturalmente menor que os obtidos através dos índices físicos que mede a porosidade total, ou seja, considerando os poros conectados ou não.

Uma vez que a técnica de injeção de mercúrio permite obter o volume dos poros interconectados, é possível avaliar a superfície específica dos poros interconectados, sendo a superfície medida no contato fluido-rocha existente nos poros do folhelho.

### **3.9.1. Equipamento Utilizado e Procedimento do Ensaio**

O equipamento utilizado para os ensaios de porosimetria do folhelho Pierre01 foi o porosímetro Autopore III e nos ensaios de porosimetria do folhelho BC-01 foi utilizado o porosímetro Autopore IV, o primeiro pertencente ao Núcleo de Catalisadores e o segundo ao laboratório de Tecnologia de Recuperação e Análise de Reservatórios, ambos pertencentes ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES). O porosímetro é capaz de medir o volume de mercúrio injetado nos poros da amostra, para uma determinada pressão aplicada.

Inicialmente duas amostras estruturadas de cada folhelho foram moldadas em formas cilíndricas de modo que pudessem ocupar um maior volume dentro da câmara de vidro do penetrômetro e, em seguida, foram secas em estufa a 60°C por 24h de modo a retirar a água livre. Rabe (2003) sugere tratar os corpos de prova

quimicamente com tolueno, durante 7 dias, para a retirada do óleo mineral que porventura tenha penetrado pelos poros nas amostras.

O procedimento de ensaio consiste em colocar a amostra no interior da câmara de vidro do penetrômetro, onde é submetida a uma pressão de vácuo de 50 mmHg, cujo objetivo é a retirada de ar e o preenchimento do tubo capilar com o mercúrio. Baixos níveis de pressão são aplicados de forma a envolver toda a superfície da amostra com mercúrio. Em seguida, a amostra é submetida a pressões crescentes que podem atingir até 414 MPa, que é a capacidade de injeção do equipamento. A cada estágio, um período de 10s é necessário para a estabilização da pressão aplicada.

### **3.9.2. Apresentação e Discussão dos Resultados**

Na Figura 3.34 apresenta-se o gráfico em termos de intrusão acumulativa dos folhelhos Pierre01 e BC-01, com a média dos resultados de duas amostras ensaiadas para cada tipo de folhelho.

Mediante este gráfico podem-se avaliar dois parâmetros importantes: a mediana dos diâmetros dos poros em termos de volume ( $D_{50}$ ) e a porcentagem volumétrica de microporos. O primeiro representa o diâmetro de poros correspondente a 50% do volume total de mercúrio intrudido e o segundo é caracterizado por possuir diâmetros inferiores a  $0,01\mu\text{m}$  ( $100\text{\AA}$ ).

Pode-se observar que os folhelhos Pierre01 e BC-01 apresentam, respectivamente, um total de 15,30% e 11,43% de microporos. Na avaliação da mediana de diâmetro dos poros se observa valores de  $0,0232\mu\text{m}$  ( $232\text{\AA}$ ) e  $0,0512\mu\text{m}$  ( $512\text{\AA}$ ), respectivamente para os folhelhos Pierre01 e BC-01. Observa-se também que os dois tipos de folhelho apresentam uma distribuição quase-uniforme.

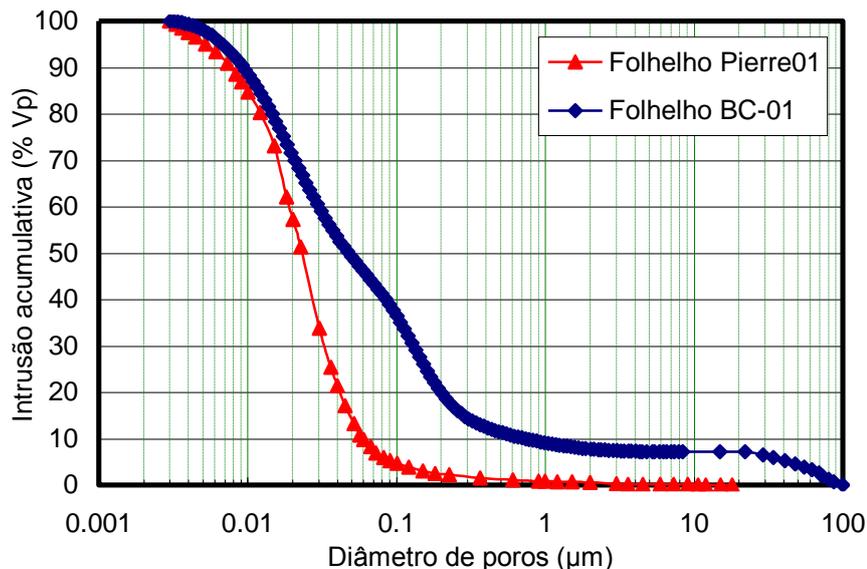


Figura 3.34 – Intrusão acumulativa de mercúrio dos folhelhos Pierre01 e BC-01.

Pode-se observar claramente no gráfico da Figura 3.34, que o folhelho BC-01 é formado por uma maior parcela de meso e macroporos em relação ao folhelho Pierre01; assim, 30% do total dos poros dos folhelhos BC-01 e Pierre01, apresentam-se, com diâmetros compreendidos entre  $0,147\mu\text{m}$  e  $100\mu\text{m}$ , e entre  $0,035\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$  respectivamente; de igual modo, observa-se que 90% de poros dos folhelhos Pierre01 e BC-01, possuem diâmetros menores que  $0,060\mu\text{m}$  e  $0,737\mu\text{m}$ , respectivamente.

As Figuras 3.35 e 3.36 apresentam, respectivamente, a distribuição de diâmetro de poros em função da intrusão incremental dos folhelhos Pierre01 e BC-01; verifica-se que estes apresentam uma distribuição bi-log-normal com dois picos predominantes. O folhelho Pierre01 possui 16% de poros correspondentes a diâmetros de  $0,022\mu\text{m}$  ( $220\text{\AA}$ ) e 9% correspondentes a diâmetros de  $0,015\mu\text{m}$  ( $150\text{\AA}$ ); já o folhelho BC-01 possui 1,72% de poros correspondentes a diâmetros de  $0,020\mu\text{m}$  ( $200\text{\AA}$ ) e 1,53% correspondentes a diâmetros de  $0,015\mu\text{m}$  ( $150\text{\AA}$ ). Por outro lado, o valor da porosidade interconectada calculada foi 13,8% e 19,65% para os folhelhos Pierre01 e BC-01, respectivamente.

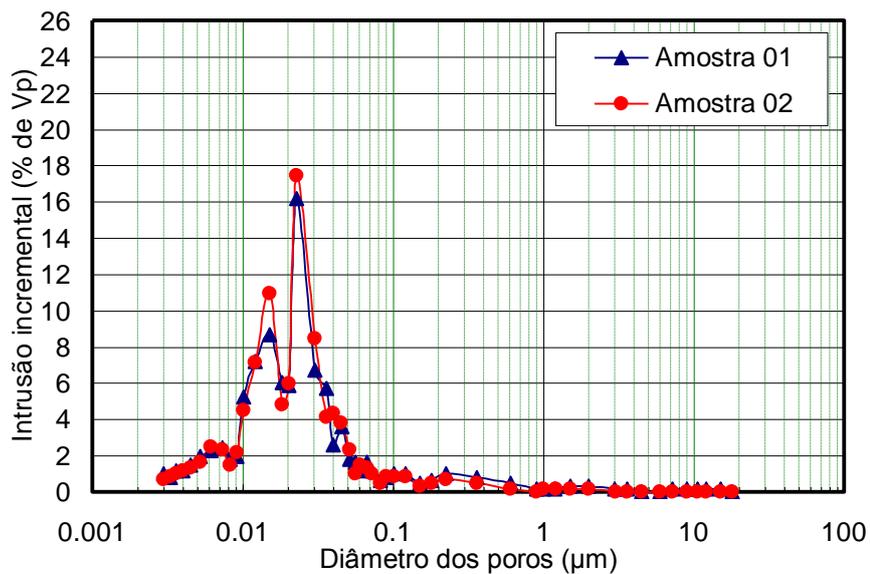


Figura 3.35 – Intrusão incremental do folhelho Pierre01.

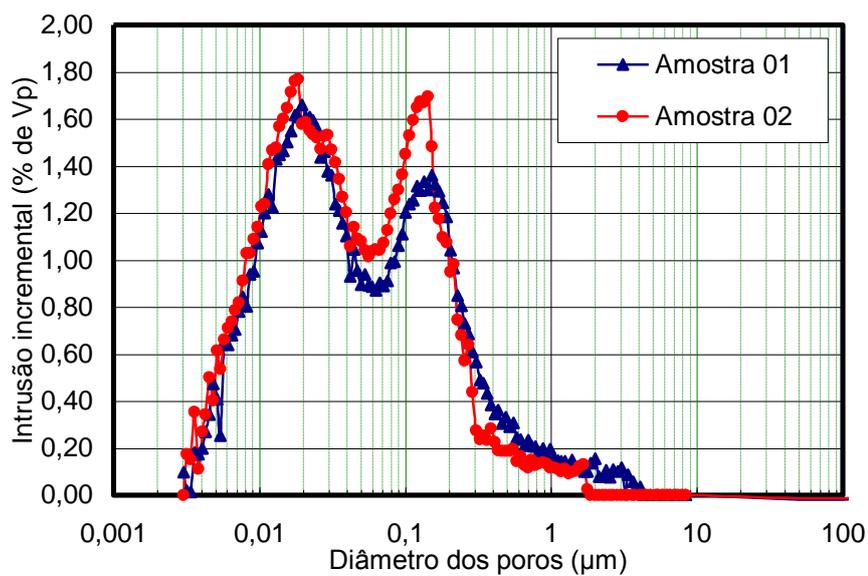


Figura 3.36 – Intrusão incremental do folhelho BC-01.

Para fins de comparação a Tabela 3.7 apresenta o resumo de todos os parâmetros obtidos mediante os ensaios de porosimetria para os dois tipos de folhelho estudados.

Tabela 3.7 – Parâmetros obtidos do ensaio de porosimetria por injeção de mercúrio.

| Parâmetros  | Folhelhos |        |
|---|-----------|--------|
|   | Pierre01  | BC-01  |
| Mediana do diâmetro dos poros ( $\mu\text{m}$ )               | 0,0232    | 0,0512 |
| Porcentagem de microporos ( $<0,1 \mu\text{m}$ )              | 15,30     | 11,43  |
| Porosidade interconectada (%)                                 | 13,80     | 19,65  |
| Porosidade total (%)  | 22,63     | 23,86  |
| Sup. esp. dos poros interconectados ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 14,98     | 14,95  |

Observa-se, que a mediana dos diâmetros dos poros do folhelho BC-01 apresenta-se aproximadamente 120% maior que a mediana dos diâmetros dos poros do folhelho Pierre01.

O folhelho Pierre01 apresenta a maior porcentagem de microporos e a menor porosidade interconectada em relação ao folhelho BC-01. Observa-se também, que em ambos os casos os valores da porosimetria interconectada são menores que as porosidades totais (calculadas como índices físicos).

Segundo Rabe (2003), a redução da porosidade interconectada em relação à porosidade total se deve à forma e ao embricamento dos grãos, a presença de minerais de granulometria fina (siltes e argilas), que ocupam os espaços intergranulares e a presença dos materiais cimentantes, que podem preencher total ou parcialmente os poros. O mesmo autor, conclui que o potencial reativo dos folhelhos depende da superfície específica medida no contato fluido-rocha existente nos poros, e não da superfície específica do argilomineral (medida nos ensaios de CTC). Mediante estes ensaios, os resultados da superfície específica dos poros interconectados, se mostram quase iguais para os dois tipos de folhelho; por conseguinte, partindo da premissa anterior, ambos poderiam ter um mesmo potencial reativo em contato com um fluido de perfuração.

Como resultado geral dos ensaios de porosimetria, observa-se que o folhelho BC-01 possui a maior distribuição de diâmetro dos poros (apresentando a maior mediana de diâmetro dos poros, menores porcentagens de microporos e maiores de porosidade interconectada) quando comparados com o folhelho Pierre01. Segundo essas características, o folhelho BC-01 apresentaria a menor restrição no ingresso de íons e água dentro da sua estrutura, como consequência,

apresentaria o menor coeficiente de reflexão quando comparado com o folhelho Pierre01.

### **3.10.**

#### **Antecedentes do Coeficiente de Reflexão em Função da Porosimetria e da Mineralogia.**

Nesta seção são revisados alguns trabalhos anteriores, que visaram avaliar, como no presente estudo, a interação entre os folhelhos e os fluidos de perfuração. Assim finalizada a campanha de caracterização dos folhelhos podemos ter uma idéia inicial do comportamento esperado destes dois tipos de folhelho em contato com os fluidos de perfuração, baseados em resultados já reportados na literatura; em outras palavras, ter uma estimativa mesma que expedita de qual dos dois tipos de folhelho poderiam possuir maior coeficiente de reflexão ( $\alpha$ ).

Os folhelhos estudados como referência são o folhelho B, B-S e BL provenientes da bacia de Campos, e o folhelho N, proveniente do Mar do Norte (Noruega). Os ensaios realizados de porosimetria, e a avaliação das suas mineralogias, foram pontos de partida para que os diferentes pesquisadores os relacionem com os coeficientes de reflexão.

Na Figura 3.37 se apresentam os gráficos da porosimetria por injeção de mercúrio em função da intrusão acumulativa dos folhelhos B e N (Rabe, 2003) e dos folhelhos B-S e B-L (Muniz, 2005). Os parâmetros obtidos a partir desses gráficos são apresentados em parte da Tabela 3.9.

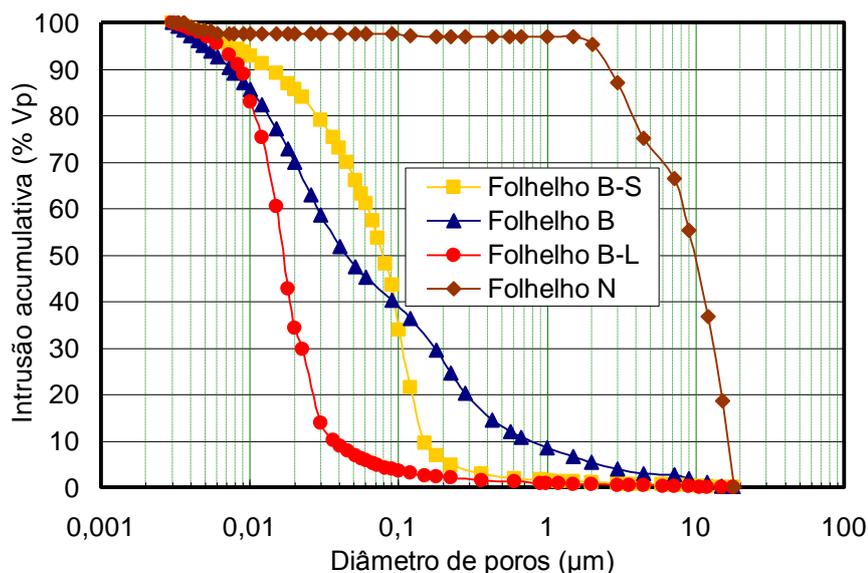


Figura 3.37 – Intrusão acumulativa dos folhelhos B-S e B Rabe (2003) e do folhelho B-L Muniz (2005).

Desta figura, pode-se observar claramente que o folhelho B-L apresenta a menor mediana de diâmetro dos poros, seguidos dos folhelhos B, B-S e por último do folhelho N, que se apresenta com diâmetros dos poros consideravelmente superiores.

Na Tabela 3.8 são apresentadas as análises semi-quantitativas da mineralogia dos folhelhos B, B-S e N (Rabe e Fontoura 2002) e os minerais constituintes do folhelho B-L (Muniz, 2005). Observa-se que os folhelhos N, B-S e B estão constituídos respectivamente, por 48,1%, 61,6% e 21% de argilominerais. Verifica-se que a porcentagem de argilominerais do folhelho B é consideravelmente inferior aos dos folhelhos N e B-S.

No que se refere a minerais expansivos, o folhelho N é constituído por 20% do mineral esmectita; entretanto, este mineral está presente nos folhelhos da bacia de Campos na forma de camadas mistas.

Tabela 3.8 – Análises semi-quantitativa mineral dos folhelhos B, B-S e N e minerais presentes no folhelho B-L

| Folhelho   | Minerais Principais  |
|------------|--|
| <b>B</b>   | Quartzo (30%), clorita (6%), piritita (5%), caulinita/ilita/esmectita (15%), calcita (29%) e feldspato (15%).                              |
| <b>B-S</b> | Quartzo (15%), clorita (6%), piritita (5%), ilita/esmectita (22%), caulinita (33,6%), calcita (17,2%) e dolomita (1,2%).                   |
| <b>N</b>   | Quartzo (38,1%), esmectita (20%), clorita (6%), ilita/esmectita (13,6%), ilita (8,5%), piritita (7,6%), calcita (3,5%) e feldspato (2,7%). |
| <b>B-L</b> | Quartzo, calcita, caulinita e piritita   |

Na Tabela 3.9 apresentam-se os resultados dos ensaios de CTC (Rabe, 2003) e os parâmetros obtidos dos ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio. Igualmente, são apresentados, os resultados da permeabilidade absoluta e do coeficiente de reflexão experimental ( $\alpha_{exp.}$ ) obtidos mediante ensaios na célula de difusão (desenvolvida por Muniz, 2003) dos folhelhos B, B-S e N (Duarte, 2004) e do folhelho B-L (Muniz, 2005).

Tabela 3.9 – Parâmetros obtidos dos ensaios de porosimetria, dos ensaios de difusão e da CTC

| Folhelho   | CTC<br>(meq/100g) | Med. de diâm.<br>dos poros<br>( $\mu\text{m}$ ) | Porcent. de<br>microporos<br>( $<0,1 \mu\text{m}$ ) | Permeab.<br>(nD) | $\alpha_{exp}$<br>(%) |
|------------|-------------------|---|---|------------------|-----------------------|
| <b>N</b>   | 37,17             | 9,814   | 3,20  | 19,25            | 0,86                  |
| <b>B-S</b> | 38,44             | 0,079   | 7,00  | 40,50            | 1,41                  |
| <b>B</b>   | 26,22             | 0,044   | 13,40   | 0,91             | 12,93                 |
| <b>B-L</b> | -                 | 0,018   | 17,00   | 0,56             | 30,03                 |

Pode-se observar que as medidas da CTC dos minerais que constituem os folhelhos N e B-S, apresentaram-se com valores elevados como consequência dos seus elevados conteúdos de argilominerais.

O menor valor da CTC dos minerais que constituem o folhelho B reflete o menor conteúdo argilomineral que este folhelho possui. Por conseguinte, segundo a bibliografia consultada, este folhelho é constituído por uma menor quantidade de minerais com potenciais reativos e com baixas capacidades de repulsões iônicas. Pode-se observar da Tabela 3.9, que contrariamente ao menor conteúdo

de argilominerais do folhelho B (menor CTC), este apresenta o maior valor do coeficiente de reflexão quando comparado com os folhelhos B-S e N. Fontoura *et al.* (2007) em função desses resultados, sugere que o coeficiente de reflexão é mais influenciado pela distribuição de tamanho dos poros que pelo conteúdo argilomineral; pois como pode ser observado na Figura 3.39 e na Tabela 3.9 acima, o folhelho B possui a menor distribuição de tamanho dos poros em relação ao folhelho B-S e N. Segundo este autor, esta tendência é confirmada pelo folhelho B-L, que apresenta o maior coeficiente de reflexão com a menor distribuição de tamanho dos poros quando comparado com os demais folhelhos.

Ainda da Tabela 3.9, observa-se que os folhelhos N, B e B-L apresentam uma boa correlação da permeabilidade com os valores obtidos da porosimetria. Em outras palavras, a redução de diâmetro dos poros e o incremento da porcentagem de microporos provocam menores permeabilidades. Assim, nota-se que o folhelho B-L que apresenta a menor mediana de diâmetro dos poros e a maior porcentagem de microporos, possui a menor permeabilidade quando comparados com os folhelhos B e N. No entanto, como pode ser observado, o folhelho B-S possuindo consideravelmente menor distribuição de tamanho dos poros em relação ao folhelho N, apresenta um valor de permeabilidade superior a este, acredita-se que é devido às menores tensões impostas no ensaio (pressão confinante de 3000 (kPa) em relação aos folhelhos N e B, os quais foram ensaiados sob as mesmas tensões (pressão confinante de 6000 kPa).

Como mencionado no capítulo 2, diversos pesquisadores concluíram que o coeficiente de reflexão ou eficiência de membrana ( $\alpha$ ) é influenciada diretamente pela permeabilidade que os folhelhos apresentam. Assim, dado que a permeabilidade apresenta boas correlações com a distribuição de diâmetro dos poros; os coeficientes de reflexão que estes apresentam, estão definidos pelos tamanhos dos poros. As menores medianas de diâmetros de poros e os maiores porcentagens de microporos fazem que o folhelho em contato com o fluido de perfuração atue como uma barreira que restringe a entrada de íons e água dentro da sua estrutura, o que significa maiores pressões osmóticas geradas no contato fluido-rocha e maiores valores de coeficiente de reflexão ou eficiência de membrana.

### 3.11. Conclusões da Caracterização dos Folhelhos

No processo de preparação dos corpos de prova para os ensaios na célula de difusão, os corpos de prova do folhelho BC-01 apresentaram planos de acamamento perpendiculares ao eixo dos mesmos, e os do folhelho Pierre01 apresentaram um mergulho ligeiramente superior a 45°, ambas as feições observadas macroscopicamente.

Uma primeira avaliação na distribuição granulométrica sugere o folhelho Pierre01 apresenta uma maior porcentagem de material fração argila e uma porcentagem consideravelmente menor de material fração areia, quando comparado com o folhelho BC-01. Os tratamentos com HCl e as observações das frações granulométricas em lupa binocular comprovaram a influência dos carbonatos na análise granulométrica feita por processos convencionais da mecânica de solos. De igual modo, foi possível o reconhecimento de alguns minerais que formam parte da estrutura destas rochas. Uma análise de perda de massa depois do tratamento mostrou que o folhelho BC-01 apresenta um grau de cimentação por carbonatos consideravelmente superior ao folhelho Pierre01. O baixo teor de carbonatos do folhelho Pierre01 e as análises químicas indicam que possivelmente este tenha sílica como material cimentante além dos carbonatos.

As análises químicas dos constituintes dos folhelhos e os ensaios de Difração de Raios X (DRX) mostraram que ambos os folhelhos basicamente estão constituídos na fração total, pelos minerais quartzo, illita e caulinita e na fração argila, por esmectita, illita, caulinita e quartzo, além dos minerais acessórios e de estruturas mistas e amorfas não identificadas.

Na análises dos fluidos dos poros, foram estimados baixos teores de cloretos e sulfetos para o folhelho Pierre01, estes valores poderiam ser indicativos da origem sedimentar deste folhelho, pois como mencionado anteriormente, valores similares foram encontrados em folhelhos oriundos das bacias terrestres.

Os ensaios de CTC indicaram que o folhelho BC-01 está constituído por argilominerais com maiores capacidades hidratáveis e expansivas, o que lhe conferem um maior potencial reativo quando comparado com folhelho Pierre01.

Mediante os ensaios de DRX foi descartada a possível presença de vermiculita em ambas as estruturas, estes resultados e os ensaios de CTC

indicaram que possivelmente o folhelho BC-01 poderia apresentar maiores porcentagens de esmectita quando comparado ao folhelho Pierre01.

A metodologia na preparação das amostras nos ensaios de CTC, na avaliação dos fluidos dos poros e nos ensaios de DRX, foram confeccionadas em base a metodologias anteriormente reportadas, no intuito de se obter resultados confiáveis decorrentes de uma amostra representativa.

Análises mediante MEV além da lupa binocular confirmam que a grande quantidade de carbonato de cálcio do folhelho BC-01 provê de carapaças calcárias de foraminíferos, que atuam como agente cimentante; estes resultados foram observados anteriormente (Fontoura *et al.*, 1999; Rabe, 2003 e Muniz, 2005) nos folhelhos da Bacia de Campos. Por outro lado, contrário ao observado no folhelho BC-01, na estrutura do folhelho Pierre01 não foram observadas microfósseis de organismos marinhos.

Os ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio indicaram que o folhelho Pierre01 apresenta a menor distribuição de tamanho dos poros quando comprado com o folhelho BC-01. Baseados em pesquisas anteriores (Fontoura *et al.*, 2007, Duarte, 2004), que sugerem que o coeficiente de reflexão é mais influenciado pela distribuição de tamanho dos poros que pela mineralogia, espera-se um maior valor do coeficiente de reflexão do folhelho Pierre01 em relação ao folhelho BC-01.