3 Caracterização dos folhelhos

3.1. Introdução

Folhelhos são rochas sedimentares argilosas comumente encontradas durante a perfuração de poços de óleo e gás, representando mais de 75% das formações perfuradas e sendo responsáveis por grande parte dos problemas de instabilidade de poços de petróleo.

Os primeiros estudos sobre os folhelhos propunham modelos, em que, a partir de classificações, se pudesse entender os problemas de interação rocha-fluido. Entretanto, apesar da grande soma de recursos investidos nestes estudos, muitos dos resultados são de difícil interpretação e comparações entre estes resultados são dificultadas pela falta de um procedimento padrão aceito pela comunidade técnico-científica para descrever os folhelhos com vistas a aplicações de engenharia de perfuração.

A descrição dos constituintes individuais dos folhelhos e suas relações com algumas das características dos folhelhos têm sido objeto de estudos na última década, em particular junto à indústria do petróleo (Perez, 1997; da Fontoura *et al.*, 1999; Rabe *et al.*, 2002b).

Além dos constituintes individuais, o arranjo estrutural dos folhelhos desempenha um importante papel no comportamento destas rochas. Este arranjo estrutural possui um caráter geométrico que descreve a forma como os grãos, estão dispostos uns em relação aos outros, e o espaço poroso entre eles e um caráter físico que descreve as forças que mantêm as partículas unidas. Em particular, o espaço poroso é de grande importância para definir o transporte de massa através destas rochas tanto pelas dimensões dos poros como pela superfície específica dos canais definidos pelos poros.

Inicialmente, uma breve revisão sobre alguns critérios para classificar folhelhos em função de seu potencial de reatividade é apresentada. Em seguida, a caracterização de folhelhos é proposta, tendo como base o postulado que trata o folhelho como um sistema que, para ser descrito, necessita definir as características dos componentes individuais e de suas microestruturas.

Apesar de sua grande quantidade e de sua importância para a indústria do petróleo, estas rochas continuam a ser as mais difíceis e mais desconhecidas das formações perfuradas. O presente trabalho parte do pressuposto que a caracterização destas formações deve ser realizada de forma detalhada e integrada, uma vez que as mesmas apresentam composição e estrutura complexas.

Esta caracterização é de fundamental importância para que se possa conhecer estas formações e a partir daí, entender melhor os fenômenos de interação rocha-fluido.

3.2. Propriedades e classificações

3.2.1. Definição e origem

Folhelhos são rochas sedimentares detríticas, que apresentam fissilidade sendo ricas em elementos de fração fina, como os siltes e argilas. As rochas sedimentares são resultantes da consolidação de sedimentos provenientes da desagregação e do transporte de rochas preexistentes, da precipitação química, além da ação biogênica (ABGE, 1998).

A transformação dos sedimentos em rochas ocorre após a sua deposição, em que, um conjunto de processos químicos, como a dissolução, precipitação, oxidação, redução e recristalização podem ocorrer.

Além destes processos químicos, podem ocorrer também os físicos, conhecidos como diagenéticos, que ocorrem sob baixas pressões e temperaturas. Estes fenômenos são: a cimentação, a compactação e a autigênese.

A cimentação é a cristalização dos minerais carreados pela água que percola pelos poros, preenchendo-os e dando coesão ao material. Os cimentos mais comuns são a calcita, hidróxido de ferro, sílicas e sais. Segundo de Blij e Muller (1996), a cimentação ocorre quando o fluido presente nos poros, rico em minerais dissolvidos, como a sílica e a calcita, é depositado em filmes finos nas superfícies dos grãos, gerando um efeito aglutinador, como mostra a Figura 21.

A compactação é o principal processo de litificação dos sedimentos mais finos (argilosos e siltosos). Ela é provocada pela compressão dos sedimentos sob o peso daqueles sobrepostos, que resulta na redução da porosidade, da expulsão da água intersticial e atração entre as partículas iônicas.



Figura 21 - (a) Processo de compactação e (b) cimentação (de Blij e Muller, 1996).

Para Walker (1979), a desidratação é ocasionada pela expulsão da água intersticial, da água entre argilas e da água intercamadas excedente de argilominerais durante o processo de soterramento. A temperatura e o tempo induzem a remoção da água intercamada e leva a uma transformação lenta da esmectita expansível em uma camada mista de esmectita-ilita e finalmente em ilita (para profundidades entre 2500m e 4500m). A autigênese é a formação de minerais *in situ* durante a diagênese. Neste processo, ocorre a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos.

Dentre as rochas sedimentares, os folhelhos são identificados como rochas sedimentares detríticas, pois são formados pela acumulação e posterior diagênese de sedimentos derivados da desagregação e decomposição de rochas na superfície terrestre.

Uma das características mais marcantes dos folhelhos é a presença de fissilidade. Bates e Jackson (1987) definem a fissilidade como a propriedade que algumas rochas possuem de se partir facilmente em placas com superfícies planas aproximadamente paralelas e finamente espaçadas.

Segundo Underwood (1967), ela é oriunda da orientação paralela dos constituintes micáceos durante o processo de deposição, compactação e com a concomitante recristalização. A fissilidade é o que diferencia os folhelhos das outras rochas argilosas.

Steiger e Leung (1992) concluíram que os folhelhos são também caracterizados pela sua baixa permeabilidade absoluta, que varia entre 10^{-6} a 10^{-12} D (10^{-18} a 10^{-24} m²). Eles atribuem esta baixa permeabilidade ao pequeno raio dos poros e pela retenção de água pelos minerais de argila presentes nestas formações.

Para a indústria do petróleo, folhelhos são rochas sedimentares detríticas formadas pelo adensamento e compactação de sedimentos de granulometria fina (argilas e siltes), onde a sua fração argila pode variar entre 15 e 100%. Outros minerais acessórios podem ser encontrados, como o quartzo, carbonatos e feldspatos. Além disto, não se considera a presença de fissilidade como um agente determinante para a sua identificação, o que torna a sua classificação bem mais abrangente e menos precisa que a utilizada geologicamente.

3.2.2. Composição e localização

Os folhelhos são constituídos por duas fases principais: uma sólida e outra fluida. A primeira é composta pelos grãos minerais e pelo material sólido amorfo, que tanto pode ser de origem detrítica (feldspatos sódicos, quartzo, potássio, micas brancas e carbonatos) quanto autigênica (sulfetos, carbonatos de cálcio e argilominerais autigênicos). A segunda é composta pela fase líquida, que é representada pela água conata (Williams *et al.*, 1982).

Os folhelhos são rochas sedimentares encontradas em todo o mundo, com grande extensão areal e espessura. A Figura 22 enfatiza como exemplo, a grande ocorrência de folhelhos sub-compactados (Mouchet e Mitchell, 1990).



Figura 22 - Mapa de localização dos folhelhos sub-compactados (Mouchet e Mitchell, 1990).

3.2.3. Classificações

Os folhelhos podem ser classificados do ponto de vista geológico, que leva em conta a sua composição e gênese, e da indústria de perfuração, que leva em conta, além das características do material, o seu comportamento frente à perfuração.

3.2.3.1. Quanto a suas propriedades geológico-geotécnicas

Os folhelhos, segundo a sua fração granulométrica constituinte, podem ser classificados em siltosos e argilosos. Os folhelhos siltosos possuem tamanho de partículas predominantes no tamanho silte e os folhelhos argilosos, no tamanho argila. Esta classificação considera a presença da fissilidade como fundamental para a identificação da formação como folhelho ABGE (1998).

Um outro modelo de classificação foi proposto por Perez em 1997, que acrescentou à classificação de Pettijohn (1975), informações referentes a aspectos observacionais da rocha, como a presença de fissilidade. Para Pettijohn, as rochas sedimentares híbridas clásticas podem ser divididas em função de um tetraedro composicional onde, nos vértices, estão os constituintes químicos-mineralógicos e os tipos de precipitados químico e bioquímico encontrados, como por exemplo: a matéria orgânica, os carbonatos e a sílica amorfa.

Se as rochas argilosas clásticas possuem carbonatos (calcitas ou dolomitas), na concentração de 0 a 20%, são chamadas de folhelhos comuns, se a concentração variar entre 20 a 35%, são chamadas de folhelhos calcíferos. Se a concentração variar entre 35 a 65%, são classificadas como margas, se variar entre 65 a 80%, são conhecidas como calcários argilosos e de 80 a 100%, como calcários.

Se estas rochas apresentarem níveis de sílica amorfa (opala, calcedônia e quartzo microgranular) entre 0 a 20%, são classificadas como folhelhos comuns, se apresentarem concentrações de 20 a 35%, são folhelhos silicosos. Os folhelhos serão classificados como *chert* impuro (porcelanita), se apresentarem concentrações entre 35 a 80%, e se variar entre 80 a 100%, em *chert*. Em relação

aos níveis de matéria orgânica, caso o teor seja superior a 5%, as rochas serão chamadas de folhelhos negros ou orgânicos.

Já para Tourtelot (1962), se um folhelho apresenta teor superior a 85% de SiO_2 , eles são chamados de silicosos e para teores de carbonato de cálcio entre 25% a 35%, são chamados de folhelhos calcareos.

3.2.3.2. Quanto ao comportamento frente à perfuração

Um dos primeiros modelos de classificação dos folhelhos voltado para os problemas de estabilidade de poços, foi proposto por Mondshine e Kercheville (1966), que classificaram os folhelhos em 5 categorias, que variam desde a mole até a firme-duro. Nestes modelos, os autores levam em conta a capacidade de troca catiônica, a natureza da água de ligação (livre ou conata), o tipo de argilomineral predominante, além da fração argila e do seu peso específico.

Pode-se concluir, a partir da classificação proposta pelos autores, que quanto maior a fração argila e seu percentual de esmectita, maior a sua capacidade de troca catiônica e seu potencial de reatividade frente aos fluidos.

O'Brien e Chenevert (1973) associam as características dos folhelhos como a resistência, tendência à hidratação e a dispersão, com a fração argila e o tipo de argilomineral. Segundo os autores, através da caracterização dos argilominerais, é possível conhecer o potencial de instabilidade dos folhelhos frente à perfuração, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação dos folhelhos em relação ao teor de argila (O'Brien e Chenevert, 1973).

Classe	Características	Teor de argila
1	Mole com alta dispersão	Rico em montmorilonita e com alguma ilita
2	Mole com moderada dispersão	Alto em montmorilonita e em ilita
3	Médio a duro com moderada dispersão	Rico em argilas intercamadas, ilita e clorita
4	Duro com pequena dispersão	Moderado em ilita e clorita
5	Muito duro, frágil, sem dispersão significativa e com tendência a produzir cavernas	Rico em ilita e moderado em clorita

Neste modelo, a dispersão e a dureza são identificadas segundo três tipos de argilominerais. Quanto mais rica em esmectita, mais mole e maior a dispersão no fluido, quanto mais rico em ilita e clorita, mais duro, sem dispersão significativa e com alta tendência a produzir cavernas.

Em 1979, Walker sugeriu um novo modelo de classificação dos folhelhos. Para o autor, os folhelhos podem ser classificados em 4 categorias:

1 – Folhelhos dispersivos ("washouts"): Estes folhelhos são hidratáveis, expansivos e se dispersam facilmente em presença do fluido de circulação, aumentando o seu peso, modificando suas propriedades reológicas e criando cavernas nas paredes do poço.

2 – Folhelhos expansivos ("gumbos"): Estas formações geralmente ocorrem em depósitos geologicamente mais recentes, o que faz com que estas rochas apresentem baixo nível de compactação e desidratação. Criam constrições (pressões circulares que reduzem o diâmetro de objetos) no poço e adesão à coluna de perfuração ou à broca. As amostras de calha oriundas destas formações, em função do contato com os fluidos, sofrem elevadas hidratações e expansões, diminuindo o espaço anular e alterando, devido à dispersão de sólidos, a viscosidade dos fluidos. Apesar da taxa de penetração da broca ser extremamente alta, pois as rochas são brandas, os problemas associados durante a perfuração, por consumirem muito tempo, fazem com que a taxa de penfuração principal seja muitas vezes menor do que se estivesse atravessando formações de elevada dureza.

3 – Folhelhos pesados: São folhelhos moderadamente hidratáveis e que possuem um comportamento dúctil. Os fragmentos, ao se desprenderem da parede do poço em pedaços, por apresentarem baixa expansibilidade e dispersão, se mantêm praticamente intactos até a superfície.

4 – Folhelhos frágeis: O comportamento frágil destas rochas induz a uma progressiva fragmentação da parede do poço. Deste modo, a ruptura muitas vezes ocorre com o passar do tempo de perfuração, gerando grandes quantidades de fragmentos para dentro do poço devido aos desmoronamentos. Durant *et al.* (1995a e 1995b) propuseram uma classificação que leva em consideração, não apenas a composição e a formação do folhelho, mas também o seu nível de reatividade frente aos fluidos de perfuração. São eles:

1 - Folhelhos reativos: Estão localizados entre a superfície e 1500 m. São caracterizados pela elevada porosidade, que geralmente é maior que 60%, pela elevada umidade, que é causada pela sua recente formação geológica e pelo baixo nível de compactação sofrido pelo material. Além disto, o material apresenta moderada densidade e alta reatividade frente à água. Esta reatividade é atribuída, dentre outros fatores, ao alto teor de esmectita, que está presente nos folhelhos tipo "gumbos", comumente encontrados no Golfo do México. Segundo Hemphill (1989), os teores de esmectita nestas rochas variam entre 20 a 40%.

2 – Folhelhos sub-compactados: Estes folhelhos são formados por uma elevada taxa de deposição dos sedimentos, que induz a uma retenção elevada de água. Segundo Magara (1978), a drenagem restrita não permite que a água escape, reduzindo o nível de compactação, o que faz com que as poropressões destas formações sejam elevadas. Apesar de sua recente formação, eles podem ser ocasionalmente encontrados a uma profundidade de até 8000m.

3 – Folhelhos compactados: São oriundos da ação combinada de temperatura e pressão, onde o espaçamento interlamelar da esmectita presente na rocha tende a diminuir e a criar ligações fortes. Cátions relativamente móveis, como o sódio, são removidos da estrutura em detrimento de outros, como o cálcio e o potássio. Estes folhelhos apresentam alta densidade e baixa porosidade, umidade, área superficial e reatividade, onde, esta baixa reatividade é atribuída aos altos níveis de tensões à que a rocha está sendo submetida, pois a área porosa, apresenta-se reduzida.

4 – **Folhelhos sobrecompactados**: São formações que devido ao elevado grau de soterramento, apresentam-se altamente compactadas. Porém, devido a movimentos tectônicos (soerguimento) ou erosivos das camadas superiores, estes folhelhos tendem a atingir a superfície. Como conseqüência, o folhelho tende a se hidratar rapidamente, devido à redução no nível de tensões.

5 – Folhelhos reservatórios: Estas formações são caracterizadas pela presença de água e de compostos orgânicos, tanto o gás quanto o óleo. A preservação destes componentes depende do excesso de poropressão ou da existência de sobretensões.

Para Fam e Dusseault (1998), os folhelhos são rochas sedimentares, com granulometria fina (rica em silte e argila), apresentando ou não fissilidade, e com altos teores de argilominerais. Através desta classificação, pode-se englobar qualquer tipo de rocha sedimentar argilosa, como os lamitos, os siltitos, os argilitos e os folhelhos propriamente ditos. A classificação é dividida em 4 grupos. São eles:

1 - Folhelhos argilosos com alta porosidade e os lamitos: São encontrados a profundidades de até 2000 m, não apresentam origem diagenética e são compactados por baixo níveis de tensões. Possuem reatividade alta a moderada frente aos fluidos de perfuração. Os folhelhos encontrados entre profundidades de 1500 a 4500 m apresentam moderada diagênese e alta reatividade.

2 - Folhelhos esmectiticos: São encontrados a grandes profundidades (pr> 3500m), mas podem ser encontrados a baixas, devido ao soerguimento. Apresentam alta porosidade (n>15%), são dúcteis, possuem baixa permeabilidade, alta superfície específica, alto grau de diagênese e elevada reatividade.

3 - Folhelhos quartzo-ilíticos: Encontrados a grandes profundidades, apresentam baixa porosidade, normalmente menor que 10%, comportamento frágil, condutividade hidráulica média, baixa superfície específica e vários graus de diagênese.

4 - Folhelhos orgânicos: Apresentam diferentes níveis de reatividade, alta ductibilidade e condutividade hidráulica baixa.

Um novo tipo de classificação foi proposta por Machado e Oliveira em 1986, que relaciona as propriedades dos folhelhos com os tipos de problemas encontrados durante a perfuração com os fluidos e as soluções, tanto os de base água quanto os de base óleo. A vantagem desta classificação reside em apontar os tipos de fluidos mais adequados para remediar os problemas de instabilidade de cada formação (Tabela 9).

Segundo esta classificação, os fluidos salinos e de base óleo devem ser utilizados principalmente para folhelhos ricos em esmectita e ilita, que são formações mais recentes e que possuem um nível menor de compactação, que gera uma baixa densidade e alto teor de umidade e elevada dispersão, quando em contato com fluidos base água. A esmectita possui alta capacidade de troca catiônica e gera elevada expansão quando em contato com os fluidos, por isso, o cuidado em se utilizar fluidos com alta capacidade de inibição, como os fluidos base óleo e as soluções salinas.

Classe	Argilominerais Predominantes Característic		Problemas	Fluido de perfuração
A (Mole)	Esmectita e ilita	 Fácil dispersão; CTC alto (>20); w entre 25-70% G entre 1,2-1,5. 	 Amolecimento das paredes do poço; Incorporação de sólidos e aumento da densidade do fluido; Enceramento de brocas e acessórios da coluna; Alargamento uniforme. 	 De base óleo; De base água inibido com eletrólito (KCl, NaCl, Ca (OH)₂ e CaCl₂).
B (Mole a meio- duro)	Ilita, esmectita e interestratificado ilita-esmectita	 Dispersão moderada; CTC médio: 10-20; w: 15-25%; G: 1,7-2,3. 	 Incorporação de sólidos e aumento da densidade do fluido; Enceramento de brocas e acessórios da coluna; Alargamento uniforme. 	 De base óleo; De base água inibido com eletrólito.
C (Meio- Duro)	Interestratificado ilita-esmectita, ilita e clorita	•Expansível e plástico; •CTC alto (>20); •w: 5-15%; •G: 1,7-2,3.	 Deslizamento plástico; Fechamento do poço; Prisão da coluna; Enceramento de broca e acessórios da coluna. 	 De base óleo; De base água inibido com eletrólito/polímero.
D (Duro)	Ilita e clorita	•Dispersão baixa; •CTC baixo: 5-15; •w: 3-10%; •G: 2,2-2,5.	•Desmoronamento; •Formação de cavernas.	•De base água doce tratado com polímero.
E (Muito duro)	llita, clorita e caulinita	 Dispersão baixa; CTC baixo (<3); G: 2,5-2,7. 	Geração de fragmentos duros;Formação de cavernas.	•De base água doce tratado com polímero.

Tabela 9 - Classific	ação dos folhelhos	segundo o seu	comportamento	frente à p	perfuração
e ao tipo de fluido ((Machado e Oliveira	, 1986).			

3.3. Caracterização dos folhelhos ensaiados

A seguir, serão descritos os ensaios de caracterização dos folhelhos utilizados na campanha experimental. Inicialmente, serão apresentadas as origens das rochas, sendo em seguida, feita a descrição dos ensaios para caracterizar os constituintes individuais, e por fim, a descrição dos ensaios para caracterizar a microestrutura e o arranjo dos poros das rochas.

3.3.1. Origem

Os ensaios foram realizados com cinco tipos de folhelhos, sendo três deles oriundos de plataformas marítimas e dois deles oriundos de bacias sedimentares terrestres. Os folhelhos de origem marítima são provenientes do Brasil (Bacia de Campos, denominados de folhelhos A, B e B-S) e da Noruega (Mar do Norte, denominado de folhelho N) e os de bacias sedimentares terrestres, oriundos da Venezuela (folhelho V) e da Colômbia (folhelho C).

Os folhelhos brasileiros estão localizados em poços, cujas lâminas d'água variam entre 450 e 1000m e cujas profundidades de extração variam entre 2500 e 3500m. Uma descrição geológica dos folhelhos do Terciário-Cretáceo da bacia sedimentar brasileira estudada é apresentada por Anjos (1986). As amostras do folhelho da Noruega foram extraídas à profundidade de 2320m, cuja descrição pode ser encontrada no trabalho de Barnfather *et al.* (1997).

Os folhelhos das bacias sedimentares terrestres não tiveram suas localizações e profundidades de extração disponibilizadas. Além disto, estes folhelhos sofreram ressecamento devido ao processo inadequado de armazenamento e transporte das amostras.

A Tabela 10 apresenta a nomenclatura utilizada para cada um dos folhelhos, a profundidade de retirada das amostras, além da origem e dos tipos de amostras disponíveis para a realização da campanha experimental. Ela indica a grande profundidade de origem destas amostras.

Tab	bela	10 ·	- Origem	dos	folhelhos	ensaiad	los.
-----	------	------	----------	-----	-----------	---------	------

Folhelho	Profundidade (m)	Origem	Tipo de amostras
A	2587	Plataforma marítima Brasileira	Preservada
В	3072	Plataforma marítima Brasileira	Preservada
B-S	3532 Plataforma marítima Brasileira		Preservada
С	Dado não-disponível	Bacia sedimentar terrestre Colombiana	Ressecada
N	2328	Plataforma marítima Norueguesa	Preservada
V	Dado não-disponível	Bacia sedimentar terrestre Venezuelana	Ressecada

3.3.2. Descrição dos constituintes individuais

A caracterização dos constituintes individuais dos folhelhos de interesse para um entendimento sobre o tipo de rocha foi obtida através das seguintes propriedades-índices: i) distribuição granulométrica, ii) índices físicos, iii) composição e distribuição mineralógica, iv) teor de matéria orgânica, carbonatos e sulfatos, v) alumínio e sílica amorfas, vi) composição dos fluidos dos poros, vii) capacidade de troca catiônica e superfície específica, (viii) pH, condutividade elétrica e salinidade, ix) atividade química dos folhelhos e dos fluidos dos poros.

3.3.2.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica visou quantificar e classificar os constituintes individuais das rochas. A metodologia utilizada para classificar os finos (silte e argila) foi a da sedimentação, onde os ensaios seguem as recomendações da ASTM. A classificação dos constituintes seguiu a escala granulométrica de Wentworth.

Os folhelhos de origem marítima A, B e B-S foram previamente tratados com álcool etílico a 60% para a retirada dos sais solúveis presentes nos poros. Esta técnica é utilizada para não prejudicar a ação do dispersante durante a etapa de sedimentação. A retirada dos sais das amostras com álcool etílico foi realizada até que uma pequena porção do filtrado não apresentasse reação de cloretos pelo nitrato de prata.

Os folhelhos A, B, B-S e V, por serem ricos em carbonatos (ver Tabela 16), foram tratados com ácido clorídrico a 10%. A retirada dos carbonatos com o ácido é considerada completa quando não for observada efervescência.

Na Tabela 11, encontram-se os resultados dos ensaios de granulometria dos folhelhos ensaiados, o local onde foram realizados os ensaios, além dos tratamentos químicos que as amostras sofreram; além disto, o resultado do folhelho A obtido pela técnica da sedimentação foi comparado com o obtido pela técnica da pipetagem, cujo ensaio foi realizado por Perez (1997) e o folhelho V foi

executado também sem tratamento químico. Em função da pouca disponibilidade de material do folhelho N, o ensaio de granulometria não foi executado.

Os resultados mostram que os folhelhos A e C são predominantemente siltosos, o folhelho B é silto-arenoso, o folhelho B-S é predominantemente argiloso e o folhelho V é areno-siltoso. Além disto, os resultados mostraram que o tratamento com ácido clorídrico reduz a cimentação, aumentando consideravelmente as frações de finos dos folhelhos, mais que duplicando a fração argila e aumentando em 6% a fração silte do folhelho V. Os resultados também indicam uma aproximação dos resultados obtidos pela técnica da pipetagem com a da sedimentação utilizada para solos.

Falhalha	Mátodo	Local do	Trotomonto químico	Fração (%)		
romemo	Metodo	Ensaio	i ratamento químico	Areia	Silte	Argila
	Sedimentação	PUC-Rio	Álcool etílico e ácido clorídrico	14	57	29
A	Dinatagam	CENPES	Ásida alamídrian	11	55	34
	Pipetagem	(*) Acido cionarico		03	68	29
В	Sedimentação	PUC-Rio	Álcool etílico e ácido clorídrico	27	49	24
B-S	Sedimentação	PUC-Rio	Álcool etílico e ácido clorídrico	13	37	50
С	Sedimentação	PUC-Rio	Ácido clorídrico	31	55	14
V	Sadimantação	DUC Die	Sem tratamento	44	49	07
V	Seumentação	FUC-KIO	Ácido clorídrico	41	43	16

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de granulometria.

(*) Perez (1997)

3.3.2.2. Índices físicos

A densidade dos grãos foi obtida pelo método do picnômetro. Para cada material foram utilizadas quatro amostras de 25 gramas, previamente destorroadas. O teor de umidade dos folhelhos foi medido utilizando-se a metodologia preconizada para solos pela ASTM, que consiste na secagem das amostras preservadas em estufa a 105°C por um período de 24 horas.

A determinação do grau de saturação, índice de vazios e porosidade dos folhelhos estão presentes na Tabela 12. Seus valores foram obtidos segundo as expressões utilizadas para o cálculo dos índices físicos em meios porosos (Lambe e Whitman, 1979).

Folhelho	w (%)	G	S (%)	e	n (%)
A	7,3	2,69	95	0,21	17,4
В	14,2	2,70	96	0,40	28,6
B-S	26,4	2,69	100	0,67	40,2
С	4,9	2,69	41	0,32	24,2
N	36,5	2,69	100	0,88	46,8
V	3,1	2,71	49	0,17	14,5

Tabela 12 - Índices físicos dos folhelhos.

Um dos grandes problemas do estudo da interação rocha-fluido em laboratório refere-se à obtenção do grau de saturação das amostras, que tem sido desprezada por grande parte dos pesquisadores da área de petróleo (Forsans e Schmitt, 1994). Os resultados indicam que os folhelhos B-S e N apresentam-se saturados, enquanto que os folhelhos A e B estão praticamente saturados com valores de, respectivamente, 95% e 96%. Por fim, os folhelhos C e V com baixo grau de saturação, com valores de 41% e 49%, respectivamente. Em relação à porosidade, pode-se concluir que os folhelhos apresentam elevada porosidade, valores estes que são típicos de rochas sedimentares argilosas. Os resultados dos índices de vazios, porosidade, densidade e teor de umidade são típicos de rochas sedimentares argilosas.

3.3.2.3. Composição e distribuição mineralógica

A identificação dos minerais presentes nos folhelhos estudados foi obtida através de métodos de difração de Raios-X (Carrol, 1970), em amostras provenientes dos testemunhos preservados. Os difratogramas correspondentes à mineralogia total foram obtidos através do método do pó (Brindley e Brown, 1980).

Para a identificação dos minerais presentes na fração fina, as amostras foram desagregadas através de um ultra-som de ponta e posteriormente centrifugadas com o intuito de separar o material inferior à fração granulométrica de 2µm. Da pasta resultante foram preparadas lâminas orientadas, seguindo o método do esfregaço. Além disto, as amostras nas frações argila também foram tratadas termicamente (150 e 500°C) e glicoladas com etilenoglicol. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados das composições mineralógicas dos folhelhos.

Estes tratamentos visaram eliminar e deslocar o pico da esmectita, caso existisse nos folhelhos. Para a realização dos ensaios de difratometria, foi utilizado um difratômetro de Raios-X modelo Siemens D-5000. Este equipamento pertence ao laboratório do Departamento de Metalurgia e Ciência dos Materiais (DCMM) da PUC-Rio.

Os resultados indicam que os folhelhos possuem, com exceção do folhelho N, argilominerais pouco expansivos, como a caulinita, dolomita, apatita e o interestratificado de ilita/esmectita. Nestes folhelhos identificou-se também a presença de calcita, pirita e clorita, como minerais acessórios. No folhelho C, constatou-se a presença de caulinita e ilita/esmectita e de quartzo e pirita como minerais acessórios. No folhelho N, identificou-se a presença do interestratificado de ilita/esmectita e de feldspato-K, pirita, calcita, clorita, como minerais acessórios. Por fim, o folhelho V apresentou-se constituído pela caulinita e pela ilita, possuindo elementos acessórios como a calcita, a pirita e a apatita.

Falhalha	Fração	Minorais principais
Fomenio	Flaçau	
	Total	Quartzo, calcita, pirita, dolomita e feldspato-K.
A	Silte Quartzo, calcita, pirita e feldspato-K.	
	Argila	Caulinita, clorita e ilita.
	Total	Quartzo, calcita, caulinita, feldspato-K e albita.
В	Silte	Quartzo, calcita, ilita/esmectita, caulinita, feldspato-K e albita.
	Argila Caulinita, ilita e clorita.	
	Total	Quartzo, calcita, caulinita, dolomita e feldspato-K.
B-S	<i>B-S</i> Silte Quartzo, calcita, pirita, ilita/esmectita e caulinita.	
	Argila	Ilita-esmectita, caulinita e clorita.
Total Quart		Quartzo, caulinita, ilita/esmectita e pirita.
С	C Silte Quartzo, caulinita e ilita/esmectita.	
	Argila	Caulinita e ilita/esmectita.
	Total	Quartzo, feldspato-K, ilita/esmectita, pirita, calcita e clorita.
N	Silte	Quartzo, esmectita, ilita/esmectita e clorita.
	Argila	Esmectita, ilita/esmectita.
Total Quartzo, calcita, caulinita,		Quartzo, calcita, caulinita, ilita, pirita e apatita.
V	Silte	Quartzo, caulinita e ilita.
	Argila	Caulinita e ilita.
Mar do Norte	Total	Quartzo, feldspato, dolomita, calcita, pirita e siderita.
(Simpson et al., 1995)	Argila	Caulinita, ilita e esmectita/ilita.

Tabela 13 - Composição mineralógica dos folhelhos.

Para se realizar a análise semiquantitativa, necessitou-se conhecer a composição química dos constituintes das formações. Ela foi obtida através das quantidades dos óxidos presentes nas rochas argilosas, através da técnica de fluorescência de Raios-X. A fusão para a determinação dos óxidos foi obtida com

tetraborato de lítio, com exceção do óxido de bário, que foi pela técnica do pó prensado.

Para a realização dos ensaios, foram necessárias 30 gramas de cada material. No laboratório, o material é seco a 180°C, sendo em seguida, britado a 2mm, quarteado e pulverizado em Mão de Gral a 150 mesh. A perda ao fogo (P.F.) foi realizada por calcinação a 1000°C até que se alcançasse a constância de peso. Ela engloba o H₂O, S e o CO₂. A precisão do ensaio, para os óxidos SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, K₂O, MnO, P₂O₅ foi de 0,01% e o limite inferior para Na₂O, MgO foi de 0,1%. Na Tabela 14, encontram-se os resultados das análises químicas dos folhelhos.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14, pôde-se concluir que os folhelhos são constituídos principalmente por silicatos e aluminatos. A presença destes compostos indica a existência de quartzo e dos argilominerais (como a caulinita, ilita e esmectita), além de feldspatos.

As rochas apresentam teores elevados de perda ao fogo, que indica o alto nível de água adsorvida e de constituição dos argilominerais, principalmente devido à presença de esmectita. Pode-se observar a similaridade da composição dos folhelhos A, B e B-S, que confirmam a mesma origem geológica da formação. Os mesmos folhelhos mostraram-se ricos em óxido de cálcio, que indicou a presença da calcita. Todos os folhelhos apresentam-se ricos em óxidos de ferro (presença da pirita). Além disto, os baixos teores de sódio confirmam a origem terrestre dos folhelhos C e V.

Composição	Folhelho					
(%)	A	В	B – S	С	N	V
SiO ₂	40,5	42,5	47,4	56,9	63,4	51,1
Al ₂ O ₃	13,0	13,7	13,8	21,5	13,6	20,7
CaO	18,1	15,1	9,7	0,52	0,20	3,7
P.F.	15,43	16,35	12,84	7,12	9,01	11,04
Fe ₂ O ₃	5,8	5,1	5,9	7,5	5,4	6,8
K ₂ O	2,5	2,3	3,6	2,6	2,8	2,3
MgO	1,4	1,6	2,4	1,7	1,7	3,1
Na ₂ O	2,1	1,6	2,5	0,61	1,9	0,33
TiO ₂	0,80	0,74	0,88	0,91	0,66	0,62
P_2O_5	0,32	0,15	0,21	0,15	0,034	0,15
MnO	0,02	0,02	0,09	0,11	0,03	0,10
BaO	0,0269	0,0269	0,0641	0,0742	0,0477	0,0443

Tabela 14 - Análises químicas dos constituintes dos folhelhos.

P.F. = Perda ao fogo

A partir da junção dos resultados da mineralogia com a composição química foi possível obter a análise semiquantitativa dos folhelhos estudados (Tabela 15). Os resultados são baseados no modelo proposto por Chakrabarty e Longo (1997).

Identificar e quantificar os argilominerais é um dos principais parâmetros utilizados para se estimar o potencial de reatividade destas rochas. Argilominerais como a esmectita e a ilita apresentam, em função de seu potencial elevado de hidratação e expansibilidade, alto potencial de dispersão (O'Brien e Chenevert, 1973).

Os resultados indicam que os folhelhos A, B e B-S são ricos em argilominerais pouco expansivos, como os interestratificados de ilita/esmectita e de caulinita/ilita/esmectita, além da caulinta. Já os folhelhos C e V possuem teores elevados de quartzo e de feldspatos e pequenos de argilominerais. Em relação ao folhelho N, observou-se um teor expressivo de esmectita, que se situou em 20%, porém, a fração total de argilominerais ficou em torno de 34%.

Falhalha	Minoroje principaje
Foineino	Minerais principais
Λ	Calcita (30%), quartzo (21%), ilita/esmectita irregular (18,4%), plagioclásio
A	(12%), feldspato (8%), pirita (5%), ilita (4,2%) e caulinita (1,4%).
n	Quartzo (30%), calcita (29%), feldspato (15%), caulinita/ilita/esmectita
В	(15%), clorita (6%) e pirita (5%).
DC	Quartzo (15%), calcita (17,2%), caulinita (33,6%) ilita/esmectita (22%),
В-5	clorita (6%), pirita (5%) e dolomita (1,2%).
C	Quartzo (44%), feldspato (29%), caulinita (9%), ilita/esmectita (8%),
C	plagiocásio (8%) e pirita (2%).
37	Quartzo (38,1%), esmectita (20%), clorita (6%), ilita/esmectita (13,6%),
N	mica/ilita (8,5%), pirita (7,6%), calcita (3,5%) e feldspato (2,7%).
	Ouartzo (38%), calcita (29%), feldspato (11%), caulinita (9%), ilita (3%),
V	pirita (7%) e apatita (3.0%) .
Managa	Ouertze (710°) folderate k (120°) delemite (80°) caleite (40°) ilite (20°)
wiancos	Quartzo (71%), reidspato-k (12%), dolomita (8%), calcita (4%), filta (2%),
(Chenevert e	Feldspato-Na (2%) e pirita (1%).
Osisanya, 1989)	

Tabela 15 - Análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos folhelhos (Rabe e da Fontoura, 2002a).

Foi constatada também a presença de minerais acessórios, como a calcita, o feldspato, a pirita, a dolomita e o plagioclásio. Destes elementos, o que mais chama a atenção é o alto teor de calcita nos folhelhos A, B, B-S e V, que os classificam como folhelhos calcíferos, segundo o sistema de classificação proposto por Perez (1997) e modificado de Pettijohn (1975).

Esta cimentação por carbonato de cálcio é fundamental para o estudo da reatividade, pois ela reduz a interconectividade dos poros, dificultando a

penetração dos fluidos. A cimentação também é importante como um agente inibidor da interação rocha-fluido, pois além de aumentar a coesão da rocha, ela envolve os argilominerais, o que reduz a penetração do fluido nos mesmos. Os elevados teores de silício indicam a cimentação por quartzo dos folhelhos C e N.

3.3.2.4. Teor de matéria orgânica, carbonatos e sulfatos

O teor de matéria orgânica representa a concentração da fração húmica presente nos folhelhos, correspondendo às partículas orgânicas menores que 0,1µm, de cargas negativas e que se apresentam fortemente aderidas nas superfícies dos minerais. Ela inclui os detritos vegetais, conchas, carboidratos, proteínas, gorduras, resinas, parafinas e carvão (Perez, 1997).

A matéria orgânica foi obtida pelo método da perda por aquecimento, onde a amostra foi seca em uma mufla a 400°C durante 5 horas. Os ensaios foram realizados no Laboratório do Departamento de Ciências e Metalurgia dos Materiais da PUC-Rio (DCMM).

Os carbonatos foram obtidos por acidimetria com H_2SO_4 em presença da fenolftaleína como indicador e os sulfatos por precipitação em presença de cloreto de bário (BaCl₂) e determinação gravimétrica.

Para quantificar os carbonatos (presença da calcita e da dolomita) e sulfatos, foram utilizados, para cada ensaio, 25 ml do extrato de saturação. A titulação para quantificar os carbonatos foi realizada através da adição de 3 gotas de fenolftaleína em solução de H₂SO₄ a 0,025 N. Em relação aos sulfatos, a titulação foi realizada através da adição de 3 gotas de metil-orange em 1ml de ácido clorídrico concentrado. Na Tabela 16 encontram-se os resultados dos ensaios para a quantificação do teor de matéria orgânica, carbonato e sulfato.

T I I I A A			~ '		
	I OOF do	motorio	araaniaa	oorbonoto c	
		materia	organica.		, sunato.
			-		

Folhelho	Matéria orgânica (%)	Carbonato (%)	Sulfato (%)
A	0,67	24,9	5,09
В	0,83	26,6	5,19
B-S	0,58	19,7	6,15
С	0,54	5,2	6,23
N	0,81	1,7	1,21
V	0,93	12,5	7,37

Os resultados mostram que o percentual em peso de carbono orgânico não é expressivo nos folhelhos ensaiados, com teor inferior a 1%. A partir destes valores, pode-se classificar os folhelhos como não-orgânicos. A presença de matéria orgânica aumenta o potencial de adsorção de elementos químicos em solos e rochas (Mitchell, 1992).

Em relação ao teor de carbonatos, os folhelhos da plataforma marítima brasileira são classificados como calcíferos, pois possuem teores de carbonatos superiores a 20%. Já os outros folhelhos são classificados como comuns. Apesar do teor de sulfatos não ser utilizado como fator de classificação, estes compostos indicam a origem marítima de alguns dos folhelhos, pois ele é comumente encontrado na água do mar, além da presença de pirita (sulfato de ferro). Estes ensaios por titulação também foram importantes para comprovar o teor destes elementos obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X. Os valores obtidos por esta técnica se aproximam dos obtidos pela análise semiquantitativa.

3.3.2.5. Alumínio e sílica amorfa

A determinação do teor de alumínio e sílica amorfos foi realizada pela técnica da extração por amônia. Esta técnica baseia-se na facilidade do oxalato em formar, em meio ácido, complexos coloidais. O ácido facilita a dissolução dos óxidos e oxi-hidróxidos amorfos presentes na rocha sem alterar os argilominerais cristalinos.

Os elementos foram quantificados no extrato pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Foi utilizada para cada ensaio 0,5g de rocha, em que o material foi misturado em 20ml de oxalato ácido de amônio 0,2M com pH = 3,0. Após esta etapa, a mistura foi agitada em ambiente sem iluminação e centrifugada por 15 minutos a 2.000 rpm. A análise por EAA foi realizada com o líquido sobrenadante. A Tabela 17 apresenta os resultados de silício e alumínio amorfos presentes nos folhelhos estudados.

Os resultados mostram que todos os folhelhos apresentam baixos teores de amorfos, sendo eles inferiores a 0,1%, o que indica um baixo grau diagenético sofrido por estas formações. Segundo a classificação de Pettijohn (1975), como as rochas possuem teores de sílica amorfa menores que 20%, estes folhelhos não são silicosos.

Folhelho	Silício (%)	Alumínio (%)
A	0,0475	0,0401
В	0,0580	0,0374
B-S	0,0372	0,0320
С	0,0596	0,0287
N	0,0563	0,0315
V	0,0374	0,0630

Tabela 17 - Teor de silício e alumínio amorfo.

3.3.2.6. Composição do fluido dos poros

A composição do fluido intersticial (Tabela 18) foi determinada utilizando-se a técnica de extração de fluidos desenvolvida por Schmidt (1973) e baseia-se nas seguintes etapas: a primeira é a desagregação por ultrassonificação de fragmentos da rocha em uma solução com volume conhecido de água de-ionizada e álcool etílico (15%), de modo a favorecer a lixiviação dos sais dissolvidos nos poros. A segunda etapa é a filtração da solução, sendo, em seguida, feita a determinação quantitativa das espécies iônicas contidas no volume de solução. Os cátions foram obtidos por absorção atômica e os anions por titulação e cromatografia iônica.

Folhelho	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	СГ	SO_4^{-2}
A	14385	354	875	131	12769	9354
В	16589	158	137	112	17873	12892
B-S	23496	367	325	234	26734	14137
С	5342	276	15	9	Tr	23
N	24342	428	532	176	28987	5853
V	87	21	32	46	74	66
Água do Mar (da Fontoura et al., 2002a)	10770	387	408	1298	19360	2701

Tabela 18 - Concentração dos íons dissolvidos nos poros das amostras (mg/l).

A composição química do fluido dos poros possui um papel importante no estudo dos processos de interação, pois o gradiente químico entre o fluido dos poros e da solução de imersão, pode intensificar os fenômenos difusivos e osmóticos.

Os resultados indicam que os folhelhos de origem marítima (folhelhos A, B, B-S e N) possuem composição química de seus poros próxima ao existente na água do mar. Dos folhelhos ensaiados, as amostras com maiores teores de sais nos poros foram os folhelhos B-S e N. Os íons predominantes foram os cloretos e sulfatos de sódio, cálcio e potássio. Exceções foram os folhelhos oriundos de bacias sedimentares terrestres (folhelhos C e V), que apresentam, como era de se esperar, baixos teores de sulfatos e cloretos.

3.3.2.7. Capacidade de troca catiônica e superfície específica

A capacidade de troca catiônica visa quantificar os íons intercambiáveis presentes nos minerais argilosos dos folhelhos. A capacidade de troca catiônica é atribuída ao desbalanceamento de cargas elétricas dos minerais argilosos em função de substituições isomórficas e quebra de ligações químicas.

No presente trabalho, foram utilizadas as técnicas do acetato de amônio, que apresenta como principal vantagem, a identificação dos cátions intercambiáveis, e a técnica do azul de metileno (MBT), onde, a sua grande vantagem reside na rapidez e no baixo custo de execução do ensaio, além da capacidade de fornecer a superfície específica do folhelho.

Altos valores de CTC são encontrados nas argilas do tipo esmectita e vermiculita, enquanto que moderados a baixos valores são verificados na caulinita, clorita e ilita. Outros elementos não argilosos tendem a ter valores muito baixos ou nulos, como os feldspatos e o quartzo.

A técnica do acetato de amônio consiste em colocar amostras dos folhelhos desagregadas e secas em contato com soluções de acetato de sódio e de amônio. Inicialmente, as amostras são tratadas com 33 ml de acetato de sódio a 8%, intercalando com centrifugações e coletas de 3 volumes de sobrenadante. Em seguida, a fração é tratada com três volumes de 33 ml de etanol 20%, para a remoção dos traços dos íons de sódio não fixados pelos argilominerais. Por fim, faz-se o tratamento com três volumes de 33 ml de acetato de amônio 8%, intercalando novamente com centrifugação e coleta do sobrenadante. Os

sobrenadantes são coletados e analisados por espectofometria de absorção atômica (EAA).

A técnica do azul do metileno consiste em colocar o material também seco e pulverizado em contato com uma concentração 1g/l do azul de metileno até que o material não consiga mais adsorver o corante. Este ensaio é realizado com o material solubilizado em 50ml de solução tampão de pH =7,0.

A dosagem (volume final de azul de metileno) baseia-se na adição sucessiva de 1ml de solução na suspensão até que as partículas se encontrem saturadas por uma monocamada do azul de metileno, que se caracteriza pelo ato de pingar uma gota da suspensão sobre um papel-filtro, Whatman n°50, e se observar a formação de uma auréola azul-clara ao redor da porção sólida.

Para a obtenção do CTC pelo azul de metileno, utilizou-se a seguinte expressão:

$$CTC = C (meq/l).v.100/w_a$$
 (Eq. 21)

onde: C é a concentração do azul de metileno, v é o volume de azul de metileno utilizado no ensaio e w_a é o peso de amostra seca.

Detalhes sobre a metodologia utilizada para a execução do ensaio de acetato de amônio encontram-se descritos no trabalho de Brower *et al.* (1952) e Mian *et al.* (1981). Já a técnica do ensaio de azul de metileno, encontra-se descrita nos trabalho de Casanova (1986), Cokca e Birand (1993) e Higgs (1998). Para a realização dos ensaios de CTC pela técnica do azul de metileno e do acetato de amônio, foram utilizadas respectivamente, 1 e 4g de cada folhelho, onde o material foi previamente aquecido em estufa a 105°C e destorroado. Para a obtenção da fração argila, o material foi posteriormente peneirado na #400.

A superfície específica dos folhelhos foi obtida pela técnica do azul de metileno (Peréz e Casanova, 1994), através da seguinte expressão:

$$SE (m^2/g) = A.CTC$$
(Eq. 22)

onde: A é a superfície ocupada por 1 mol de azul-de-metileno e igual a 7,8043.

Na Tabela 19, encontram-se os resultados dos ensaios de CTC pelas técnicas do acetato de amônio e do azul de metileno. Já na Tabela 20 encontramse os valores da superfície específica das frações total e argila pela técnica do azul de metileno.

	MBT (meq	– CTC /100g)	Acetato de amônio – fração total (meq/100g)						
Folhelho	Fração	Fração	СТС	CTC Cátions intercambiáveis					
	Total	argila		Na^+	\mathbf{K}^{+}	Ca ⁺⁺	Mg^{++}	\mathbf{Sr}^{++}	Ba ⁺
A	22,5	27,0	29,10	14,8	2,9	8,7	2,0	0,63	0,07
В	22,9	24,1	26,22	12,3	2,4	9,7	1,4	0,42	Tr
B-S	41,7	43,9	38,44	22,4	3,6	10,4	1,8	0,15	0,07
С	12,9	14,1	10,90	6,2	1,9	2,1	0,62	0,02	0,06
N	27,9	32,3	37,17	18,7	12,7	3,3	2,4	0,04	0,03
V	9,4	10,0	14,58	1,52	1,95	12,13	0,77	0,07	0,06
Mar do Norte*	-	-	32,3	14,7	1,0	13,8	2,8	-	-

Tabela 19 - Capacidade de troca catiônica dos folhelhos (Tr=traço).

(*) Simpson et al., 1994

Os resultados indicam que os folhelhos B-S e N apresentam valores elevados de troca catiônica e de superfície específica, enquanto que os Folhelhos A e B apresentam valores moderados. Já os folhelhos C e V apresentam valores baixos. Estes resultados indicam que os folhelhos B-S e N são potencialmente mais reativos.

Os cátions mais intercambiáveis foram o sódio e o cálcio para os folhelhos das plataformas brasileiras. Para o folhelho N, os cátions mais intercambiáveis foram o sódio e o potássio. Para os folhelhos C e V, respectivamente, os cátions mais intercambiáveis foram o sódio e o cálcio.

Folhelho	Fração total (m²/g)	Fração argila (m²/g)
A	176,1	210,4
В	178,3	188,4
B-S	325,4	342,5
С	100,3	110,1
N	217,7	252,0
V	73,4	78,3

Tabela 20 - Superfície específica dos folhelhos.

A técnica do azul de metileno indicou valores maiores de CTC e de superfície específica (SE) para os ensaios realizados com a fração mais fina (mais rica em argilominerais). Além disto, os valores obtidos por esta técnica se mostraram próximos ao obtido pela técnica do acetato de amônio, o que indica boa concordância.

3.3.2.8. Potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica e salinidade

A medição do pH foi realizada através de um peagâmetro digital (sonda SenTix 41). Foram utilizadas 10ml de rocha previamente destorroada e passada na #40. Este material foi misturado em uma solução de 25ml de água de-ionizada, onde a correção final do pH da solução foi realizada com a adição de hidróxido de sódio (para a obtenção de um pH neutro). A rocha ficou imersa na solução neutra durante uma hora, onde, ao final, foi feita a homogeneização e a leitura do pH.

A medição da condutividade elétrica foi realizada através de um condutivímetro digital (sonda TetraCon 325). Para a realização dos ensaios foi utilizado 50g do folhelho previamente seco e destorroado. Este material foi misturado a 200ml de água de-ionizada e agitado em uma coqueleteira durante 2 minutos, onde ao final, foi coletado o sobrenadante. Este procedimento repetiu-se, até completar 1000ml de sobrenadante. Por fim, o material foi posto em uma proveta, homogeneizado e feita a leitura da condutividade elétrica e da salinidade. O procedimento adotado no trabalho seguiu a metodologia proposta por Abu-Hassaneir *et al.*, (1996).

Na Figura 23, encontra-se o ensaio de condutividade elétrica sendo realizado com o folhelho V e, na Tabela 21, encontram-se os resultados dos ensaios de pH, condutividade elétrica e salinidade dos folhelhos ensaiados. Por falta de material suficiente, não foi possível obter a condutividade elétrica e a salinidade do folhelho N.

O pH dos folhelhos A, B, B-S, C e V indicam que estes folhelhos são levemente alcalinos. A exceção foi o folhelho N, que se apresentou levemente ácido. Estes resultados foram influenciados pela alta concentração de CO_2 , identificado pela elevada perda ao fogo (análise química) e pela presença de sais nos poros (alcalinos e alcalinos terrosos), que fazem com que os folhelhos apresentem pH próximo de 7.

89



Figura 23 - Ensaio de condutividade elétrica.

Tabela 21 - Resultados do pH, condutividade elétrica e salinidade dos folhelhos ensaiados.

Droppidada			Folhel	ho		
Fropriedade	A	В	B- S	С	N	V
рН	7,08	7,03	7,11	7,12	6,70	7,17
Condutividade elétrica (nS /cm)	897	915	1428	151	*	123
Salinidade (g/l)	0,1	0,1	0,2	0	*	0

* Não foi realizado.

A alta condutividade elétrica e salinidade dos folhelhos de origem marítima são explicadas pela presença de argilominerais (cargas elétricas nas superfícies) e, principalmente, pelos altos teores de sais nos poros. Os folhelhos oriundos de plataformas terrestres apresentam valores baixos de condutividade e salinidade.

3.3.2.9. Atividade química dos folhelhos e dos fluidos dos poros

A atividade química dos folhelhos e dos fluidos dos poros pode ser medida através de duas técnicas. A primeira é por isotermas de adsorção e a segunda é através da medição usando um termo-higrômetro. Chenevert (1990) considera que a atividade química seria igual a umidade relativa de uma solução, daí a possibilidade de se utilizar um termo-higrômetro para medir esta propriedade (Eq. 23). Ele utilizou as duas técnicas ao realizar ensaios laboratoriais com o folhelho Pierre (CTC=17,5meq/100gr, w = 6,4%) e comprovou que a utilização do termohigrômetro mostrou-se apropriada, pois forneceu o valor de 0,96, igual ao obtido pela técnica isoterma de adsorção.

O equipamento desenvolvido por Chenevert (1970) consistiu da inserção da sonda de um termo-higrômetro no interior de um recipiente vedado de vidro, no qual fragmentos indeformados de folhelhos preservados foram previamente inseridos. A atividade química tem sido utilizada como um parâmetro indicador da direção do fluxo de água entre o folhelho e o fluido de perfuração e para a obtenção da pressão osmótica dos fluidos e rochas.

a = umidade relativa (%)/100

Para a realização dos ensaios com os folhelhos, foi desenvolvido um equipamento similar ao proposto por Chenevert (1990), em que um termo-higrômetro foi inserido no interior de um erlenmeyer com capacidade de 125 ml. O termo-higrômetro é um instrumento destinado a medir a umidade relativa do ar ou de um gás, com controle da temperatura. Para a realização dos ensaios, foi utilizado um termo-higrômetro fabricado pela Testo, modelo 605-H1. O instrumento possui resolução de 0,1% por °F (Figura 24.a).

A vedação foi feita através de uma rolha de borracha, em que, para assegurar a vedação total foi aplicada, em toda a superfície existente entre o cabo da sonda e a rolha e entre a rolha e o erlenmeyer, uma camada de graxa de silicone.

Para a realização dos ensaios se utilizou cerca de 30 gramas de folhelhos, que foram oriundos de sobras do processo de moldagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios de imersão (a serem descritos no Capítulo 5). As amostras indeformadas dos folhelhos foram fragmentadas para que se aumentasse a superfície de contato entre a rocha e a atmosfera. Para evitar a perda de umidade das amostras, a moldagem foi realizada no interior da câmara úmida, onde foram recolhidos fragmentos para a obtenção do teor de umidade da amostra. Para a realização dos ensaios de atividade dos fluidos dos poros, utilizou-se além do equipamento citado acima, um agitador magnético, cuja principal finalidade foi a de acelerar a homogeneização da pressão de vapor no interior do erlenmeyer (Figura 24.b).

(Eq. 23)

Os ensaios foram realizados em um erlenmeyer de capacidade de 125ml, uma vez que os volumes das amostras dos folhelhos e dos fluidos a serem gastos para realizarem os ensaios seriam pequenos. Além disto, o tempo para equalizar a umidade relativa no interior do erlenmeyer seria reduzido. Os resultados das atividades químicas dos folhelhos e de seus fluidos dos poros assim como a temperatura de realização dos ensaios estão apresentados na Tabela 22.





Figura 24 - a) Equipamento desenvolvido para a medição das atividades químicas a) dos folhelhos e b) da solução simuladora dos fluidos dos poros.

					Folhe	elho		
Propriedade	A	В	B-S	С	N	V	Speeton (Lomba, 1998)	Golfo do México (Hale et al., 1992)
T (°C)	22,1	22,3	22,0	21,7	21,3	21,9	23,9	-
W (%)	8,48	13,9	27,03	4,7	36,5	3,2	7,2	13,5
a_{sh}	0,896	0,917	0,954	0,731	0,923	0,754	0,80	0,90
T (°C)	21,9	22,8	22,4	21,3	21,8	21,7	-	-
$a_{\rm fp}$	0,965	0,958	0,942	0,977	0,940	0,987	-	-

Tabela 22 – Atividade química dos folhelhos (a_{sh}) e das soluções do fluido dos poros (a_{fp}) .

Os ensaios de atividade química indicam que os valores dos fluidos dos poros são superiores ao dos folhelhos porém, são próximos. A média dos valores obtidos das atividades dos folhelhos foi de 0,863 e de 0,962 para os fluidos dos poros. As exceções foram os folhelhos C e V, que, em função do baixo grau de saturação, apresentam, para as atividades dos folhelhos, valores baixos. O baixo

grau de saturação reduz o teor de umidade, aumentando a concentração dos sais nos poros e com isto, baixando a atividade química dos folhelhos.

Estes resultados mostram também a importância de se utilizar amostras bem preservadas. Nas amostras preservadas os valores mais baixos são indicativos da presença de sais nos poros.

3.3.3. Descrição da microestrutura dos folhelhos

O estudo da microestrutura da rocha, que teve como objetivo descrever o arranjo dos constituintes individuais foi efetivado através das seguintes técnicas: i) apreciação tátil-visual, ii) microscopia ótica e iii) microscopia eletrônica. O estudo da estrutura dos vazios foi realizado através da: iv) porosimetria de injeção de mercúrio.

3.3.3.1. Propriedades texturais

A observação da estrutura, tanto a nível megascópico, através da apreciação tátil-visual, quanto a nível microscópico, através de lâminas petrográficas e de microscopia eletrônica, visaram obter o arranjo dos grãos e a identificação de alguns componentes presentes nos folhelhos. Estes ensaios também auxiliaram na identificação do tamanho e da interconexão dos poros, além da identificação do material de preenchimento dos mesmos.

3.3.3.1.1. Apreciação táctil-visual

A nível megascópico, os folhelhos A, B, B-S, C e N apresentaram baixa fissilidade, enquanto que o folhelho V apresenta uma fissilidade marcante. A baixa fissilidade encontrada nos folhelhos foram causadas pelos seguintes mecanismos: os mecanismos biofísicos (como a ocorrência de bioturbações, constatadas nos folhelhos A, B, B-S e N), físico-química do ambiente de sedimentação (ambiente de deposição dos folhelhos A, B, B-S e N, trata-se de um ambiente salino, o que promove a floculação dos sedimentos destes folhelhos), além de mecanismos químicos e bioquímicos (presença de minerais autigênicos, como a pirita, que são capazes de promover a desarticulação da microestrutura original da rocha, cuja presença foi constatada em todos os folhelhos ensaiados). Na Figura 25 encontra-se a imagem do folhelho A e na Figura 26, o folhelho B.



Figura 25 – Folhelho A – Coloração cinza escuro, com textura fina e homogênea.



Figura 26 – Folhelho B – coloração marron, textura fina e homogênea e com a presença de conchas e de um grande fóssil.

O folhelho A apresenta coloração cinza escuro, enquanto que o folhelho B apresenta coloração marrom, com a presença de conchas e microfósseis no centro da figura. Na Figura 27.a encontra-se um fragmento do folhelho B-S, de coloração cinza clara e na Figura 27.b observa-se a presença da pirita. O folhelho N também apresenta coloração cinza clara, porém com textura mais homogênea. Em relação ao folhelho V, constatou-se que o mesmo possui coloração cinza clara e textura fina com a presença de microfósseis (Figura 28). Por falta de material, não foram realizados ensaios com os folhelhos C e N.



(a) (b) Figura 27 – Folhelho B-S – (a) Textura fina e homogênea, (b) presença de pirita.



Figura 28 - Folhelho V – Textura fina e homogênea, com a presença de microfósseis.

3.3.3.1.2. Microscopia ótica

O estudo da microscopia ótica por lâminas delgadas foi realizado por Perez (1997), para o folhelhos A e os folhelhos B, C, N e V por da Fontoura *et al.* (1998 e 1999). Os ensaios foram executados através de um microscópio petrográfico de marca Zeiss em luz natural polarizada, no Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio (DCMM-PUC) e no Cenpes/Petrobras.

Na Figura 29 está ilustrado o folhelho A, onde se observa que o material possui uma textura fina e homogênea. Constatação da presença de minerais opacos (pirita) e matéria orgânica associada, que se caracterizou por ser uma área

disforme e sem orientação definida. Verificou-se também a presença de grãos subangulosos de dimensões variadas, que foram do silte grosso ao silte médio (provavelmente, quartzo detrítico). Por fim, identificou-se a calcita como agente cimentante. Este folhelho apresentou elementos de orientação preferencial definida, que se compõem dos minerais de argila e dos cimentos carbonáticos, representados pelas áreas de cores de birrefrigência castanho-amareladaesverdeada.



Figura 29 - Lâmina delgada do folhelho A. Material de textura fina e relativamente uniforme (da Fontoura *et al.*, 2002a).

A mesma constatação foi verificada no folhelho B, que apresentou estrutura e composição semelhantes ao folhelho A, confirmando a mesma formação geológica. Na Figura 30, pôde-se constatar que este folhelho apresenta textura fina e homogênea, com a presença de quartzo, calcita, caulinita e pirita.

Foram identificados microfósseis por toda a amostra, que se encontravam parcialmente preenchidos pela calcita e pela pirita. A dissolução das conchas calcárias observadas nas lâminas é responsável pela existência de alguns grandes poros nestes folhelhos.

A lâmina delgada do folhelho N mostra que o material apresenta textura fina e homogênea (Figura 31). Este folhelho possui grandes concentrações de microfósseis diatomáceos à base de sílica, que é o principal agente cimentante desta formação, e de pequenas concentrações de microfósseis carbonáticos. Eles possuem formas e tamanhos variados que influenciam, quando solubilizados, na formação de grandes poros.



Figura 30 - Lâmina delgada do folhelho B. Presença de quartzo, calcita, caulinita, ilita e pirita (da Fontoura *et al.*, 2002b).



Figura 31 - Lâmina delgada do folhelho N. Textura fina e homogênea, com a presença de pirita e microfósseis (da Fontoura *et al.*, 1999).

Neste folhelho, a pirita, grãos de quartzo, feldspatos e os minerais de argila estão distribuídos por toda a amostra, onde as partículas de mica apresentam grandes dimensões. A pirita encontra-se distribuída de forma irregular na amostra, concentrando-se principalmente no interior destes microfósseis.

Na Figura 32, encontra-se a estrutura do folhelho V, onde a rocha apresenta uma textura fina e não-homogênea devido à distribuição irregular dos microfósseis. Pela figura, identificou-se uma grande concentração destes microfósseis na parte inferior e à esquerda. A conectividade entre os poros se tornou pequena, devido ao preenchimento dos poros pela calcita e pela grande concentração destes elementos na amostra. Ao contrário do que ocorreu com os folhelhos A e B, os microfósseis mantiveram a sua composição química original, ou seja, não ocorreu dissolução dos microfósseis e nem deslocamento da calcita. Assim como os folhelhos A, B, B-S e C, o carbonato de cálcio é o principal agente cimentante deste folhelho. Observou-se na amostra a presença de quartzo, calcita, pirita e apatita.



Figura 32 - Lâmina delgada do folhelho V. Material de textura fina e não-homogênea com presença de grandes fósseis (da Fontoura *et al.*, 1998).

3.3.3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura, tanto no Laboratório de Microscopia do DCMM quanto no do Cenpes/Petrobras. Os ensaios realizados na PUC-Rio utilizaram o modelo DSM-960 da Zeiss, com capacidade de ampliação de até 50000 vezes. Além disto, foi acoplado ao equipamento um analisador químico (Espectroscópio de Dispersão de Energia), que funciona pela técnica de Raios-X. O EDS utilizado é o modelo Link Isis, fabricado pela Oxford.

Os ensaios realizados com o folhelho A indicaram que o material apresenta orientação preferencial de alguns minerais, principalmente os filosilicatos. A tendência à orientação preferencial dos minerais é alterada pelo crescimento de minerais autigênicos e pela presença de grãos biogênicos (Figura 33). Foi constatada a presença de microfissuras e da pirita.

A mesma Figura 33 mostra a presença de argilominerais, possivelmente esmectita e caulinita e de frambóides de pirita, de dolomita, e de grãos subangulosos. Estes grãos detríticos podem ser de quartzo.

O ensaio de microscopia eletrônica indicou que o folhelho B apresenta agregados de minerais de argila, estando eles espalhados por toda a matriz da rocha. Foi constatada uma grande concentração de microfósseis, que se encontravam parcialmente dissolvidos na matriz, o que gerou a existência de macroporos no folhelho. A Figura 34 mostra a distribuição por toda a amostra dos minerais de argila.



Figura 33 – MEV do folhelho A - Presença de: a) microfósseis e b) pirita autigênica (Perez, 1997).



Figura 34 – MEV do folhelho B – a) Caulinita numa matriz de calcita e b) microfósseis cobertos por calcita (da Fontoura *et al.*, 1999).

A caulinita foi identificada pela sua forma pseudo-hexagonal. Filamentos puntiformes indicaram a presença da clorita por toda a amostra. Pode-se observar também que o carbonato de cálcio cobre parcialmente os minerais de argila. Pirita também é observada com a presença de pequenos grãos dispersos na amostra. Isto foi comprovado pelos resultados do EDS, pois todos apresentaram picos de Ca e Fe (Figura 35).

Na Figura 36 está mostrado o folhelho B-S, onde se observa a presença de caulinita e de microfósseis. Este folhelho possui estrutura similar ao dos folhelhos A e B, apresentando também uma distribuição por toda a amostra dos minerais de argila.



Figura 35 - EDS do ponto 1 no folhelho B - Constatação da presença de caulinita e pirita (da Fontoura *et al.*, 1999).



Figura 36 – MEV do folhelho B-S – Presença de (a) caulinita, pirita, clorita e microfósseis e (b) caulinita e clorita.

A caulinita também foi identificada pela sua forma pseudo-hexagonal e filamentos puntiformes indicaram a presença de clorita por toda a amostra do folhelho. Através do ensaio de EDS, constatou-se a presença provável de caulinita (Si e Al) e da calcita, através dos picos de Ca (Figura 37), confirmando a presença de carbonato de cálcio oriundo dos microfósseis.



Figura 37 - EDS do folhelho B-S - Constatação da presença da calcita e da caulinita.

Nas Figuras 38.a e 38.b, encontram-se os resultados da microscopia eletrônica realizada com o folhelho C. A partir dos resultados, constatou-se que este folhelho possui uma estrutura fina e homogênea, além de identificada a presença de grãos de quartzo, caulinita e pirita.



Figura 38 – MEV do folhelho C – (a) Estrutura fina e homogênea e (b) presença de quartzo, caulinita e pirita (da Fontoura *et al.*, 1999).

Os ensaios realizados com as amostras da Noruega indicaram a presença de pirita, que se encontrava distribuída de forma irregular na amostra (Figura 39) e em alguns pontos concentrados no interior dos microfósseis. Na Figura 40 visualiza-se uma folha de um argilomineral, e com o auxílio do EDS, foi possível identificá-la como esmectita, associada com a presença da pirita (Figuras 41 e 42).



Figura 39 - MEV do folhelho N - Cristais de pirita preenchendo o interior de um microfóssil (da Fontoura *et al.*, 1999).



Figura 40 - MEV do folhelho N ampliado 1500 vezes. Constatação da presença de folhas de argilominerais (pontos 1 e 2) (da Fontoura *et al.*, 1999).

Na Figura 43, estão apresentados os resultados do MEV do folhelho V. Analisando os resultados, identificaram-se os elementos como sendo: caulinita, pirita e microfósseis. A Figura 44 apresenta o resultado da análise química realizada através do EDS no folhelho V. Identificou-se a presença de fragmentos de microfósseis e da apatita.



Figura 41 – EDS do ponto 1 na amostra do folhelho N. Possível presença de esmectita e da pirita (da Fontoura *et al.*, 1999).



Figura 42 - EDS do ponto 2 na amostra do folhelho N. Possivelmente esmectita e pirita (da Fontoura *et al.*, 1999).



Figura 43 - MEV do folhelho V. Presença da caulinita e pirita.



Figura 44 - EDS do folhelho V, realizado na região demarcada na Figura 43. Constatação da possível presença de apatita (da Fontoura *et al.*, 1999).

3.3.3.2. Descrição do espaço vazio dos folhelhos

Em função da importância do espaço poroso no entendimento dos processos de transferência de massa, foram realizados ensaios de porosimetria de injeção de mercúrio com os folhelhos, com o objetivo de se caracterizar o espaço poroso, onde se inclui a distribuição dos diâmetros dos poros, a porosidade interconectada, o teor de umidade para a rocha saturada, a densidade dos grãos, a curva característica das amostras, além da superfície específica medida no contato fluido-rocha.

A distribuição volumétrica dos tamanhos dos poros pode ser determinada usando forças de intrusão de um fluido não-molhante, através de um método de condensação capilar baseado nas isotermas de absorção e desorção, e pela remoção de água por sucção ou ar pressurizado. Segundo Diamond (1970), a utilização do método da condensação capilar torna-se limitada no estudo de materiais argilosos, pois esta técnica só é capaz de medir diâmetros máximos de poros da ordem de 1000 Å.

O segundo método é o da intrusão de mercúrio, que é utilizado para a medição de poros entre 0,01µm a poros com dezenas de micrômetros. A base deste método é que um fluido não-molhante (ângulo de contato fluido-sólido

menor que 90°) irá entrar nos poros através da aplicação de um gradiente de pressão. Este fluido-não molhante é o mercúrio (Ritter e Drake, 1945).

Pelos motivos citados acima, foi utilizada a técnica de injeção de mercúrio para caracterizar o espaço poroso dos folhelhos, porém, segundo Mitchell (1976), esta técnica também apresenta limitações. São elas:

• os poros devem estar inicialmente secos. Com isto, os folhelhos devem ser previamente secos em estufa a 105°C, para a retirada da água livre dos poros. Rabe e da Fontoura (2002a) consideram esta secagem prejudicial para a interpretação dos resultados, pois, durante esta etapa, o volume das amostras sofre redução (principalmente se a amostra for rica em esmectita), além de poder gerar microfissuras e até romper a amostra. Estas microfissuras podem ser interpretadas como sendo mesoporos ou macroporos;

 poros isolados não são medidos. O equipamento fornece apenas os valores referentes aos poros interconectados;

 poros acessíveis por poros menores só são medidos após todos os poros menores terem sido penetrados, ou seja, o mercúrio penetra pelos poros maiores, pois a pressão necessária para intrudir neles é menor. Com o incremento de pressão, ele vai penetrando cada vez mais nos poros menores;

 o equipamento possui um limite inferior de diâmetros que consegue medir. Isto ocorre em função da limitação de pressões que o equipamento consegue aplicar.

3.3.3.2.1. Preparação das amostras

Inicialmente, as amostras dos folhelhos de origem offshore, que estavam imersas em óleo mineral, foram limpas com álcool etílico para a retirada deste óleo presente na superfície dos corpos de prova. Após esta limpeza, as amostras foram moldadas de tal forma, que passaram a apresentar arestas de 1cm.

Ao final da moldagem, os corpos de prova foram tratados quimicamente com tolueno no equipamento de Soxhlet, durante 7 dias, para a retirada do óleo mineral que porventura pudesse ter penetrado pelos poros nas amostras. Ao final, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24h para a retirada dos resíduos de tolueno. Após esta etapa, todos os corpos de prova foram aquecidos em estufa a 105°C. Este procedimento foi adotado para a retirada da água livre das amostras.

3.3.3.2.2. Equipamento utilizado e procedimento de ensaio

A caracterização dos poros interconectáveis foi realizada através do porosímetro Autopore II, modelo 9220, pertencente ao núcleo de catalisadores do Centro de Pesquisas da Petrobrás (Cenpes). Este equipamento é capaz de medir o volume de mercúrio injetado nos poros da amostra, para uma determinada pressão aplicada. O volume injetado é obtido através de medidas de capacitância elétrica, oriundas de um capacitador cilíndrico coaxial. O Autopore II é capaz de injetar pressão da ordem de 400 MPa.

Inicialmente, as amostras são colocadas no interior das câmaras de vidro do penetrômetro. Após o fechamento das câmaras, é aplicada uma pressão de vácuo de 50mmHg, cujo objetivo é a retirada de ar e o preenchimento do tubo capilar com o mercúrio. Esta retirada do ar irá permitir que logo após sejam aplicadas baixas pressões.

Na fase de alta pressão, que é realizada após a fase de aplicação da baixa pressão, as amostras são submetidas a pressões crescentes que podem atingir valores da ordem de 400MPa, que é a capacidade de injeção do equipamento. Nesta fase, os níveis de pressões são aplicados em estágios que iniciam com variações em torno de 10kPa. Com o aumento das pressões, cada estágio atinge variações em torno de 500kPa. Neste equipamento, o tempo de estabilização das pressões ocorre em torno de 10 segundos, independente do nível de variação das pressões, o que torna o tempo de execução dos ensaios muito baixo.

3.3.3.2.3. Resultados dos ensaios

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos dos ensaios de porosimetria. Além do estudo dos diâmetros dos poros, foi obtida a porosidade interconectada, o teor de umidade para a rocha saturada, a densidade dos grãos, a

curva característica das amostras, além da superfície específica medida no contato fluido-rocha. Em função da pouca quantidade de amostras do folhelho B-S, não foi possível realizar os ensaios de porosimetria.

3.3.3.2.4. Distribuição dos diâmetros dos poros

A distribuição dos diâmetros dos poros é representada pelas curvas de volume total de mercúrio injetado (Vp) nas amostras versus diâmetro dos poros, obtidas através da aplicação da equação de Washburn (1921).

O raio do poro (r_p) é função da tensão superficial de um fluido intrudido de mercúrio (\tilde{a}_{Hg}) , do ângulo de contato (è) e de cada incremento de pressão aplicado (ΔP), sendo calculado através da equação de Washburn (1921):

$$r_{p} = \frac{2\tilde{a}_{Hg}\cos\hat{e}}{\ddot{A}P}$$
(Eq. 24)

A tensão superficial média do mercúrio é de 484,6 \pm 1,5N/mm para a temperatura de 20°C e o ângulo de contato θ varia entre 130 a 150 graus para vários materiais, dentre eles: argilominerais, vidro, aço e ceras parafínicas.

Segundo Diamond (1970), o ângulo de contato para as montmorilonitas é de 139 graus e para os outros tipos de argilominerais este valor é de 147. Para a realização dos ensaios, foi adotado o valor de 485N/mm a 25°C de tensão superficial e de 130° para o ângulo de contato, tanto para a intrusão quanto para a extrusão.

O volume injetado é expresso de duas maneiras diferentes: a primeira apresenta a distribuição incremental de percentual de volume total de poros dos folhelhos (Figura 45) e a segunda exibe a distribuição acumulativa do percentual do volume total de poros de todas as amostras ensaiadas (Figura 46).

Os resultados mostrados na Figura 46 indicaram que os folhelhos apresentam uma distribuição mono-log-normal (folhelhos A e C) e bi-log-normal (folhelhos B, N e V). Os resultados indicam também, que uma grande percentagem dos poros dos folhelhos A e C, são, respectivamente, da ordem de

163Å (9,8%) e 64 Å (7,5%). Como os folhelhos B, N e V possuem a distribuição bi-log-normal, os valores são de 238 Å e 1250 Å (7,0%) para o Folhelho B, de 30001 Å (11,9%) e de 121253 Å (18,7%) para o folhelho N e de 20105Å (4,2%) e 151516Å (14,1%) para o folhelho V (meso e macroporos).



Figura 45 - Curvas de distribuição diferencial dos poros (Rabe e da Fontoura, 2002).



Figura 46 – Distribuição acumulativa dos diâmetros dos poros (Rabe e da Fontoura, 2002).

A partir dos resultados mostrados nas Figura 46, que indicaram a percentagem acumulativa dos diâmetros dos poros, foi possível obter a mediana

dos diâmetros dos poros (D_{50}) e a percentagem volumétrica de microporos presentes nos folhelhos (Tabela 23). A mediana dos poros representa o diâmetro dos poros correspondente a 50% do volume total intrudido e os microporos são caracterizados por possuírem diâmetros inferiores a 100 Å.

Tabela 23 - Mediana dos diâmetros dos poros e percentagem de poros menores que 100Å obtidos por porosimetria.

	Folhelho								
	Α	В	С	Ν	V				
D ₅₀ total (Å)	225	444	112	98136	27649				
% de Vp < 100 Å (%)	21,2	13,4	47,3	3,2	18,2				

Os resultados mostrados acima indicam que a mediana dos diâmetros dos poros dos folhelhos A, B e C são da ordem de 10^2 Å, ou seja, são considerados mesoporos, e que apresentam percentagens pequenas de diâmetros inferiores a 10^2 Å, com exceção do folhelho C, que apresentou quase 50% de microporos. Os folhelhos N e V apresentaram em sua grande maioria, medianas elevadas, da ordem de 10^4 Å, que são considerados macroporos, e baixas percentagens de diâmetros inferiores a 10^2 Å (cerca de 18,2% para o folhelho V e de 3,2% para o folhelho N).

Estes resultados indicam que os fluidos terão maior facilidade de se difundir através dos folhelhos N e V, devido a uma maior permeabilidade.

Os elevados valores dos folhelhos N e V podem ser atribuídos ao fato dos corpos de prova destas amostras terem sofrido microfissuras. Estas microfissuras podem ter sido causadas por relaxação poroelástica devido à extração do testemunho ou pelo procedimento de preparação dos corpos de prova, onde elas precisam ser secas em estufa a 105°C para a retirada da água livre dos poros. Esta secagem pode ter gerado a redução do volume dos argilominerais expansivos, principalmente no folhelho N, que gerou a formação destas microfraturas nas amostras.

A discrepância destes valores se torna ainda mais evidente através dos resultados de microscopia óptica e eletrônica, que mostram a grande concentração de poros com pequenos diâmetros.

3.3.3.2.5. Porosidade interconectada

Na Tabela 24, estão apresentados os valores da porosidade interconectada e do teor de umidade das amostras, considerando o folhelho ensaiado como saturado. A área porosa utilizada para o cálculo da porosidade representa o somatório das áreas dos poros interconectáveis dos folhelhos e a umidade foi obtida considerando-se que o volume total de mercúrio injetado equivaleria ao volume total de água necessária para saturar uma amostra seca.

A porosidade interconectada, que leva em consideração apenas os poros que se interconectam, ou seja, aqueles poros que são alcançados pelo mercúrio intrudido, é fundamental para se quantificar as superfícies dos poros que realmente serão atingidos pelos fluidos de perfuração.

Ela é importantíssima para se compreender o comportamento da rede de poros. Se a interconectividade for alta, a circulação dos fluidos nos poros ocorre mais livremente e se a interconectividade for baixa, o fluido tem dificuldade de penetrar e circular, devido ao isolamento dos poros. A baixa interconectividade faz com que os fluidos busquem se difundir através da massa sólida, que apresenta baixa permeabilidade. Esta baixa permeabilidade irá dificultar a osmose de fluidos e a difusão de íons para dentro ou para fora dos folhelhos.

Os valores de porosidade interconectada dos folhelhos apresentaram-se bem menores que os valores de porosidade total (vide índices físicos) dos folhelhos C e N (72% menores). Estes resultados mostram-se coerentes, uma vez que a maior parte das rochas são cimentadas por carbonato de cálcio (folhelhos A, B, V) e pela sílica (folhelho N). Em relação aos folhelhos B e V, estes fatores foram da ordem de 10%, enquanto que para o folhelho A, a diferença ficou em menos de 7%.

Tabela 24 -	 Porosidade 	interconectada	(Rabe e da	Fontoura,	2002a)
-------------	--------------------------------	----------------	------------	-----------	--------

	Folhelho				
	Α	В	С	Ν	V
Porosidade interconectada (%)	16,3	25,9	6,6	12,9	13,4
Variação em relação à porosidade total (%)		-9,4	-72,7	-72,4	-7,6

A redução da porosidade interconectada em relação a porosidade total se deve a 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 do meio.

Os resultados das análises químicas (absorção e EDS) e de microscopia ótica e eletrônica confirmam a presença dos elementos de granulometria fina e dos agentes cimentantes, seja pela calcita (folhelhos A, B, B-S e V) ou pela sílica (folhelhos C e N).

3.3.3.2.6. Densidade dos grãos

Os valores de densidade dos grãos também podem ser obtidos através das variações de volume e peso das amostras em relação ao volume total e peso de mercúrio injetado, a partir do volume total. Os resultados das densidades dos grãos dos folhelhos estudados estão apresentados na Tabela 25. Os resultados, quando comparados com os obtidos pela técnica do picnômetro, apresentam-se menores, pois o mercúrio só consegue penetrar nos poros interconectados. Para os folhelhos A, B e C esta diferença foi pequena, sendo menores que 4%. Porém, para os folhelhos N e V ela foi muito grande, sendo, respectivamente, de 63% e 33% menores que a obtida pela técnica do picnômetro. Os resultados mostram que as maiores variações ocorreram possivelmente devido a problemas de integridade das amostras durante a confecção dos corpos de prova.

	Folhelho						
	А	В	С	Ν	V		
G	2,64	2,63	2,59	0,97	1,79		
Variação em relação à técnica clássica de mecânica dos solos (%)	-1,85	-2,59	-3,71	-63,94	-33,94		

Tabela 25 - Densidade dos grãos obtida por porosimetria.

3.3.3.2.7. Sucção

A geração de pressões negativas foi obtida através de uma bomba de vácuo com capacidade de sucção de 100MPa, que seria suficiente para a retirada do volume de mercúrio injetado na amostra.

Para estimar a sucção utilizou-se a equação de Kelvin, considerando-se o modelo do tubo capilar equivalente e que o menisco formado pela interface dos meios é uma porção de uma esfera. Na Equação 25, está mostrada a pressão capilar desenvolvida, em condição de equilíbrio, entre as pressões das fases molhantes e não-molhantes, que por definição, é igual à sucção mátrica:

$$P_{c} = \frac{2\tilde{a}\cos\tilde{e}}{r}$$
(Eq. 25)

onde, a pressão de capilaridade (P_c) ou sucção mátrica, é função da tensão superficial entre as fases molhantes e não-molhantes (γ), do ângulo de contato entre estes meios (θ) e do raio do poro (r).

A Figura 47 apresenta as curvas de sucção mátrica das amostras ensaiadas, onde se pode observar o comportamento da sucção em função do grau de saturação das amostras. Os resultados indicam que as amostras se tornaram não saturadas com pressões negativas superiores a 90MPa.



Figura 47 - Curvas de sucção mátrica dos folhelhos obtidas pela porosimetria (Rabe e da Fontoura, 2002a).

Os resultados indicam também que os folhelhos A, B e C começam a estar sob pressões negativas elevadas quando o seu grau de saturação atinge valores em torno de 80%. Para o Folhelho V, este valor é de 36% e para o Folhelho N, de 4,6%.

A Tabela 26 apresenta o grau de saturação das amostras obtidas através dos índices físicos e as pressões negativas a que as amostras estão submetidas para o respectivo nível de saturação. Os resultados mostram que os folhelhos C e V estão submetidos a pressões negativas elevadas. O folhelho C está submetido a pressões negativas da ordem de 36MPa e o folhelho V a pressões da ordem de 85kPa.

Tabela 26 - Pressões negativas em função dos graus de saturação dos folhelhos ensaiados (Rabe e da Fontoura, 2002).

	Folhelho							
	Α	В	С	N	V			
S (%)	95	96	41	100	49			
P _c (MPa)	0,009	0,004	36,24	0	0,085			

Estas pressões negativas podem produzir fraturas nos corpos de prova, o que poderia ser interpretado erroneamente como efeito de processos de reatividade entre folhelhos e fluidos de perfuração. Onaisi *et al.*, (1994) atribuem à sucção a redução da atividade dos folhelhos e ao aumento da resistência das amostras. Porém, quando em contato com os fluidos de perfuração, esta sucção reduz-se, devido a hidratação. O influxo de água eleva as poropressões, reduz as tensões efetivas e gera a desintegração das amostras por expansão excessiva. Por isso, os autores atribuem à sucção, gerada pela não preservação das amostras (rocha não saturada) quando enviadas para o laboratório, como uma das principais causas de interpretação errônea dos fenômenos de reatividade entre folhelhos e fluidos de perfuração.

3.3.3.2.8. Superfície específica dos poros interconectados

Na Tabela 27, encontram-se os resultados das superfícies específicas existentes na região dos poros interconectados, obtidos pelo porosímetro. Estes resultados apresentaram valores inferiores aos obtidos pela técnica do azul de metileno, pois os resultados obtidos pela porosimetria só levam em consideração a superfície medida no contato fluido-rocha existente nos poros, enquanto que a técnica do azul de metileno considera toda a superfície do argilomineral. Os resultados mostram que as superfícies específicas dos poros interconectados são,

em média, 88% menores que a superfície específica dos argilominerais obtidas através da técnica do azul de metileno.

da Fontoura, 2002a).					
			Folhelho		
	Δ	B	С	Ν	

Tabela 27 - Superfície específica dos poros interconectados (Rabe e

	Folhelho							
	Α	В	С	Ν	V			
SE dos poros interconectados (m ² /g)	20,37	25,06	11,67	3,59	18,51			
Variação em relação à SE dos argilominerais (%)	-90,32	-86,70	-89,40	-98,58	-76,27			

Estes resultados mostram que ao se utilizar os resultados das superfícies específicas apenas dos argilominerais dos folhelhos, está se superestimando a área superficial atingida pelo fluido de perfuração, uma vez que os fluidos penetram preferencialmente pelos poros interconectados para que, posteriormente, penetrem através da matriz dos minerais das rochas.

3.4. Conclusões

Os resultados indicaram que os folhelhos com maiores potenciais de reatividade foram os folhelhos B-S e N, devido ao maior teor e tipo de argilominerais hidratáveis e expansivos, às altas capacidades de troca catiônica e elevadas superfícies específicas, aos altos teores de sais nos poros, aos teores elevados de umidade, porosidade, baixo teor de carbonatos, além de elevadas condutividades elétricas, salinidades e atividades químicas dos folhelhos e dos fluidos dos poros. Esta maior reatividade também está relacionada aos folhelhos que apresentam estrutura pouco fina e muito heterogênea, elevados teores de mesoporos e macroporos, elevadas medianas de poros, elevada porosidade interconectada e superfícies específicas dos poros.

Segundo estes mesmos critérios, os folhelhos, os folhelhos A e B apresentam potenciais de reatividade médios e os folhelhos C e V apresentam potenciais baixos. Na Tabela 28 estão apresentados os potenciais de reatividade dos folhelhos.

	Folhelho								
	Α	B	B-S	С	Ν	V			
Potencial de reatividade	médio	médio	alto	baixo	alto	baixo			

Tabela 28 – Potencial de reatividade dos folhelhos estudados.

Um outro dado importante, refere-se ao grau de saturação das amostras, que foi fundamental para avaliar o estado de preservação das amostras e para se estimar o nível de tensões negativas a que as amostras estão submetidas.

Os ensaios de microscopia ótica, MEV e EDS indicaram uma estrutura fina e homogênea destes folhelhos mais reativos, além de observar a presença de argilominerais, sais nos poros, elementos cimentantes, microfósseis e de elementos secundários, como feldspatos e piritas.

O estudo do espaço vazio foi realizado através de um porosímetro de injeção de mercúrio, que, além de obter os diâmetros dos poros, foi utilizado para obter a porosidade interconectada, o teor de umidade, a densidade dos grãos, a sucção e a superfície específica dos poros interconectados.

Os resultados indicam que um dos folhelhos mais reativos (folhelho N) apresenta elevados teores de mesoporos e medianas de poros, além da pequena percentagem de microporos. Estes valores facilitaram a penetração do fluido nos poros dos folhelhos, acelerando e intensificando as trocas iônicas.

Os resultados indicaram que a porosidade interconectada, o teor de umidade e a densidade dos grãos obtidos através do porosímetro apresentaram-se menores do que os obtidos pelas técnicas convencionais. A maior discrepância destes valores em relação aos determinados pelas técnicas convencionais pode ser atribuída às amostras que sofreram danos durante a confecção das amostras, devido possivelmente à secagem em estufa dos corpos de prova. Esta secagem gerou contrações e microfissuras devido à presença de argilominerais mais hidratáveis e expansivos, que poderiam ser interpretadas erroneamente como grandes poros.

A porosimetria também foi fundamental para se obter o nível de pressões negativas a que as amostras estão submetidas. Os resultados indicam que as amostras dos folhelhos mais reativas apresentaram os níveis mais baixos de sucção. Além disto, os efeitos da existência de pressões negativas nas amostras podem ser interpretados erroneamente como produtos da reatividade folhelho-fluido, devido a alterações nas amostras. As superfícies específicas dos poros interconectados se mostraram inferiores aos obtidos pela técnica do azul de metileno, que representa a superfície específica dos minerais. Estes resultados indicam que ao se utilizar apenas a superfície específica dos argilominerais para se estimar a superfície de contato entre o fluido e o folhelho, pode-se estar superestimando os fenômenos de interação.

3.5. Considerações finais

O presente capítulo descreveu as propriedades dos folhelhos, levando em consideração suas características geológico-geotécnicas e sob o ponto de vista da indústria do petróleo. A revisão sobre as classificações e os parâmetros utilizados pela indústria do petróleo mostra claramente a necessidade de se utilizar uma metodologia de caracterização que apresente as propriedades destas formações, pois elas são as formações mais problemáticas durante a perfuração de um poço de petróleo ou gás. Conhecer as propriedades dos folhelhos é o primeiro passo para que se possa compreender melhor o comportamento das formações frente aos fluidos de perfuração.

A revisão bibliográfica deixa claro que as classificações levam em consideração poucas propriedades originais da formação a ser perfurada, sendo que algumas se restringem ao tipo e ao teor dos argilominerais presentes nos folhelhos.

As classificações se preocupam em sua maioria, com os teores de alguns elementos, como a matéria orgânica e com algumas propriedades físicas da formação, como a porosidade e a densidade dos grãos. Porém, elas não se preocupam com o arranjo estrutural dos seus constituintes individuais e nem com o espaço poroso, que é onde ocorre o transporte de massa através destas formações.

O presente trabalho parte do pressuposto de que é de fundamental importância conhecer detalhadamente estas formações, fato este que gerou uma vasta campanha experimental descrita neste capítulo.

Os ensaios que avaliaram os constituintes individuais das formações, tanto de origem marítima quanto de bacias sedimentares terrestres, englobaram ensaios

de distribuição granulométrica, índices físicos, composição e distribuição mineralógica, teor de matéria orgânica, carbonatos e sulfatos, alumínio e sílica amorfas, composição dos fluidos dos poros, capacidade de troca catiônica e superfície específica, pH, condutividade elétrica e salinidade, atividade dos folhelhos e dos fluidos dos poros.

O estudo da microestrutura da rocha teve como objetivo descrever o arranjo dos constituintes individuais e foi realizado através da apreciação tátil-visual das amostras e da microscopia ótica e eletrônica. O estudo da estrutura dos vazios foi realizado através da porosimetria de injeção de mercúrio. Esta técnica mostrou-se de fundamental importância para a determinação da real superfície de contato entre os folhelhos e os fluidos de perfuração, através da determinação da porosidade interconectada e da superfície específica dos poros interconectados.