

6

Resultados e Análises

6.1.

Comentários Gerais

A partir do que se chamou Fase V, em Novembro de 2001, quando as razões de não se ter observado fluxo osmótico nos ensaios até então realizados foram compreendidas, iniciou-se uma nova campanha com três (3) corpos de prova provenientes da Bacia de Campos. Nestes ensaios, adotou-se como metodologia a aplicação de uma pequena pressão axial para ajuste dos “caps” que posteriormente deixou de ser utilizada, por razões que serão discutidas neste capítulo.

Utilizando-se a metodologia proposta no Capítulo 4, seis (6) ensaios adicionais foram realizados no folhelho da Bacia de Campos e um (1) no folhelho da Noruega (CP15). Destes ensaios, um (1) foi realizado utilizando-se uma solução 40 % de formiato de sódio (NaCOOH) como fluido de circulação no topo do corpo de prova, dois (2) foram realizados utilizando-se óleo mineral e nos quatro (4) restantes, utilizou-se diferentes concentrações de cloreto de cálcio (CaCl_2).

De forma a auxiliar na interpretação dos resultados, é apresentada inicialmente uma breve descrição dos folhelhos utilizados neste trabalho, a metodologia e os resultados do ensaio de sorção destinado à determinação do coeficiente de retardamento (ρ), e em seguida, os ensaios realizados na célula de difusão, seus resultados, análises e conclusões.

6.2.

Descrição dos Folhelhos Estudados

Nesta pesquisa foram realizados ensaios em dois folhelhos de origens diferentes. Um do Brasil, proveniente da Bacia de Campos, denominado folhelho B-S, e outro da Noruega, proveniente do Mar do Norte, denominado folhelho N. O folhelho B-S foi extraído a 3532 m de profundidade enquanto que o da Noruega

foi extraído a 2328 m sendo o poço a esta profundidade inclinado de 45° com 345,5 m de lâmina d'água. A caracterização dos constituintes individuais destes folhelhos, compiladas de diferentes trabalhos, é apresentada a seguir.

Uma análise granulométrica por sedimentação foi realizada por Rabe (2003) no folhelho B-S de forma a quantificar e classificar os constituintes individuais do mesmo, chegando-se a frações de 13 % de areia, 37 % de silte e 50 % de argila. O ensaio de granulometria não foi realizado no folhelho da Noruega devido a pouca quantidade de material. A Tabela 6. 1 apresenta a mineralogia dos folhelhos obtida pelo método de difração de Raios-X utilizando a técnica do pó não-orientado (Brindley & Brown, 1980).

Tabela 6. 1 – Composição mineralógica dos folhelhos (Rabe, 2003)

Folhelho	Fração	Minerais principais
B-S	Total	Quartzo, calcita, caulinita, dolomita e feldspato-K
	Silte	Quartzo, calcita, pirita, ilita/esmectita e caulinita
	Argila	Ilita-esmectita, caulinita e clorita
N	Total	Quartzo, feldspato-K, ilita/esmectita, pirita, calcita e clorita
	Silte	Quartzo, ilita/esmectita e clorita
	Argila	Ilita/esmectita

Utilizando-se o modelo proposto por Chakrabarty & Longo (1997), realizou-se a análise dos óxidos presentes nos folhelhos pela técnica de fluorescência de Raios-X e, em conjunto com a mineralogia, obteve-se uma análise semi-quantitativa do mesmo que é apresentada na Tabela 6. 2. Pode-se observar que os dois folhelhos apresentam uma grande quantidade de argilominerais evidenciando, a princípio, que podem ser muito reativos.

Tabela 6. 2 – Análise semi-quantitativa dos minerais presentes nos folhelhos (Rabe, 2003)

Folhelho	Minerais principais
B-S	Quartzo (15,0%), calcita (17,2%), clorita (6,0%), ilita/esmectita (22,0%), caulinita (33,6%), pirita (5,0%) e dolomita (1,2%)
N	Quartzo (18,1%), calcita (3,5%), clorita (10,0%), ilita/esmectita (9,6%), esmectita (40,0%), mica/ilita (8,5%), pirita (7,6%) e feldspato (2,7%)

A composição do fluido intersticial (Tabela 6. 3) foi determinada utilizando-se a técnica de extração de fluidos, desenvolvida por Schmidt (1973). Os cátions foram obtidos por absorção atômica e os ânions por titulação e cromatografia

iônica. Os resultados mostram que o fluido dos poros é constituído principalmente por cloretos e sulfatos de sódio, magnésio, cálcio e potássio.

Tabela 6. 3 – Concentração dos íons dissolvidos nos poros das amostras (ppm)

Folhelho	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
B-S	23496	367	325	234	26734	14137
N	24342	428	532	176	28987	5853

A capacidade de troca catiônica (CTC) dos folhelhos foi determinada por Rabe (2003), utilizando a técnica do acetato de amônio segundo metodologia proposta por Khalil (1993) e utilizada por Gaggiotti (1999) e Perez (1997). Esta metodologia consiste em deslocar os cátions originais das superfícies do mineral argiloso pelo íon sódio (Na⁺) no tratamento da amostra com solução 1N de acetato de sódio neutro. Em seguida, o íon Na⁺ é deslocado pelo íon NH₄⁺ através do tratamento com solução 1N de acetato de amônio. Finalmente são analisadas as soluções, na primeira são determinados os possíveis cátions deslocados pelo sódio, e na segunda a quantidade de sódio catiônico. A Tabela 6. 4 apresenta resultados da capacidade de troca catiônica para os folhelhos utilizados. Apesar da diferença no tipo e proporção de argilominerais presentes nos folhelhos, observa-se valores semelhantes de CTC.

Tabela 6. 4 – Capacidade de troca catiônica do folhelho intacto (Rabe, 2003)

Folhelho	CTC (meq/100g)	Cátions trocáveis (meq/100g)					
		Na ⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺
B-S	38,4	22,4	10,4	3,6	1,8	0,15	0,07
N	37,2	18,7	3,3	12,7	2,4	0,04	0,03

De forma a obter o arranjo dos grãos nos folhelhos, realizou-se a observação da estrutura dos mesmos através da apreciação táctil-visual, lâminas petrográficas e de microscopia eletrônica. Estes ensaios também auxiliaram na identificação do tamanho e na interconexão dos poros, além da identificação do material de preenchimento dos mesmos.

O estudo da microscopia ótica por lâminas delgadas, em ensaios executados no Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio (DCMM-PUC) e no Cenpes/Petrobras, foi realizado por Fontoura *et al.* (1999) para o folhelho N. Uma lâmina delgada apresentada na Figura 6. 1 mostra que este material apresenta textura fina e homogênea. Neste

estudo, concluiu-se que este folhelho apresenta pequenas concentrações de microfósseis carbonáticos e grandes concentrações de microfósseis diatomáceos à base de sílica, que se constitui o principal agente cimentante desta formação.

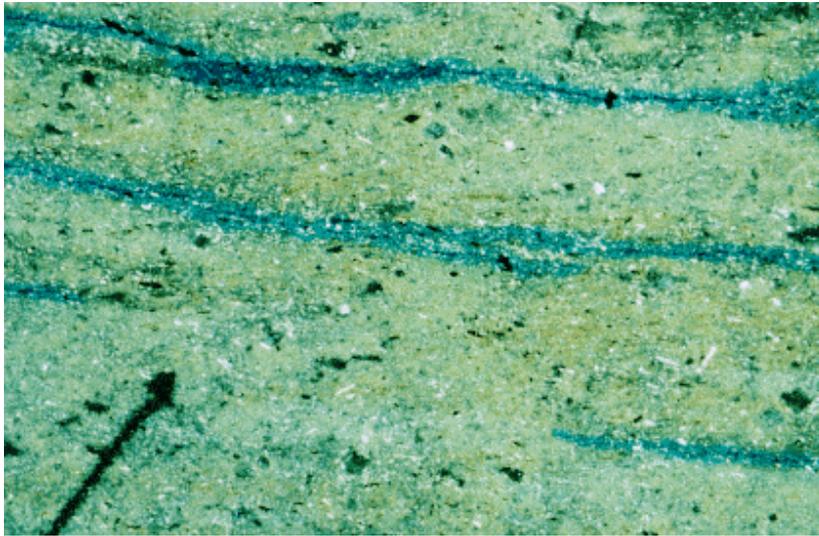


Figura 6. 1 – Lâmina delgada do folhelho N (Fontoura *et al.*, 1999)

A Figura 6. 2 apresenta uma lâmina do folhelho B-S onde se observa a presença de caulinita e de microfósseis (Rabe, 2003). A caulinita foi identificada pela sua forma pseudo-hexagonal e filamentos puntiformes indicaram a presença de clorita por toda a amostra do folhelho. O ensaio de EDS (Espectroscópio de Dispersão de Energia), mostrou a presença de argilominerais (Si e Al) e da calcita, através dos picos de Ca. Confirmou-se também a presença do carbonato de cálcio oriundo de microfósseis como material cimentante, assim como verificado no folhelho B (Fontoura *et al.*, 1998) proveniente da mesma região.

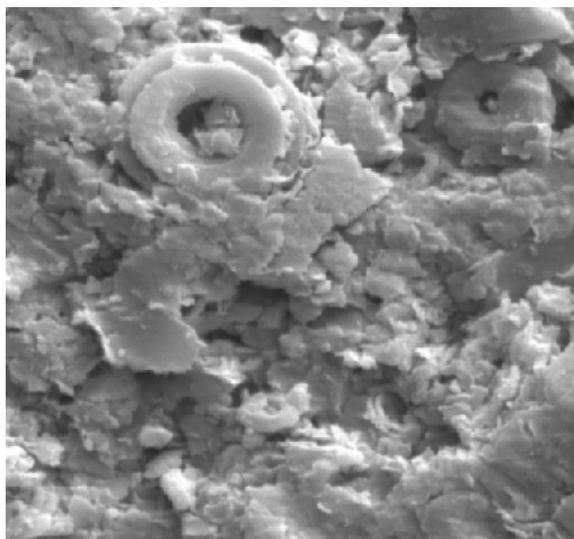


Figura 6. 2 – Lâmina delgada do folhelho B-S (Rabe, 2003)

6.3. Ensaio de Bancada ou Sorção

Este ensaio tem como objetivo quantificar a interação entre a solução de CaCl_2 e os sólidos do folhelho B-S através da determinação do coeficiente de distribuição K_d , e a partir daí, obter o coeficiente de retardamento (ρ) para o cálcio. Este parâmetro é diretamente utilizado na retroanálise do ensaio de difusão utilizando o programa Fporo.

6.3.1. Metodologia do Ensaio

O ensaio consiste em se colocar uma solução de concentração conhecida em contato com o solo a ser estudado e após um período de equilíbrio, quantificar a interação ocorrida por meio de análises químicas.

Foram preparadas sete soluções com diferentes concentrações de CaCl_2 , a saber: 0,21%, 0,26%, 0,35%, 0,44%, 1,05%, 1,81% e 4,05%. Como as concentrações especificadas são muito pequenas, utilizou-se um pesa filtro para garantir uma maior precisão nas medidas. Esta metodologia pesa por diferença e evita erros provenientes da hidratação do CaCl_2 durante o processo de pesagem.

Fragments preservados de folhelho foram destorroados até passar na peneira de 10 # (2mm). Este material foi deixado secar ao ar e a sua umidade higroscópica antes da pesagem determinada, obtendo-se um valor de 10,59 %. A proporção entre solo e solução adotada neste ensaio foi de 1:4. O material pesado foi colocado em erlemmeyers onde adicionou-se 20 ml de cada solução de CaCl_2 especificada acima.

Os erlemmeyers com as soluções foram vedados e levados a um agitador magnético. Para definir o tempo de agitação (tempo necessário para que as reações ocorram), recomenda-se a realização de ensaios preliminares nos quais amostras, com concentrações iniciais de soluto iguais, são agitadas por tempos diferentes e as concentrações de equilíbrio determinadas para os respectivos tempos. Entretanto, em geral, 24 horas são suficientes para que o equilíbrio seja atingido (USEPA, 1992). Desta forma, o tempo de agitação adotado foi de 24 horas. Adotou-se uma rotação de 150 rpm, pois verificou-se que esta rotação era

suficiente para agitar adequadamente as amostras. Como os ensaios na célula de difusão são realizados a 24 °C, decidiu-se manter também este valor de temperatura para o banho termostático. As fotos (a) e (b) da Figura 6. 3 apresentam os erlemmeyers no agitador magnético.

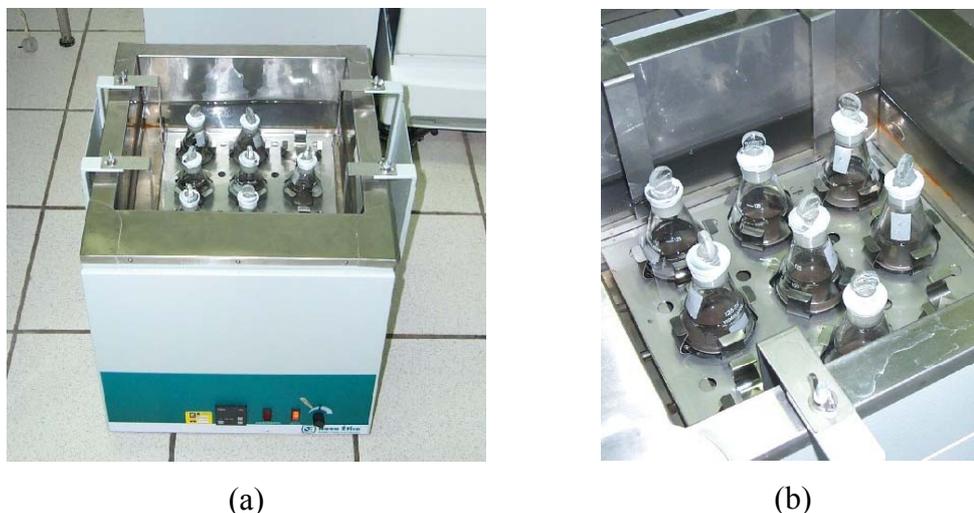


Figura 6. 3 – Erlenmeyers fixos ao agitador magnético

Ao final do período de agitação as amostras são retiradas dos erlemmeyers e transferidas para recipientes plásticos adequados para centrífuga onde é feita a separação entre as fases líquida e sólida. As fotos (a) e (b) da Figura 6. 4 apresentam detalhes da centrífuga. A separação é realizada em 15 minutos a uma rotação de 3000 rpm.



Figura 6. 4 – Centrífuga para separação das fases líquida e sólida

Após a separação da mistura, a parte líquida é encaminhada para realização de análise química. Esta análise é feita por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), de forma a quantificar os

cátions trocáveis. As soluções iniciais que serão usadas como referência também são enviadas para análise química.

6.3.2. Análise dos Resultados

O resultado da análise química é apresentado na Tabela 6. 5. Nesta tabela tem-se a análise química da solução antes de entrar em contato com o solo e a análise química da solução depois (D) de entrar em contato com o solo. Verifica-se que o cátion Ca migra da solução para o solo trocando principalmente com o Na e conseqüentemente a sua concentração cai. Este tipo de troca era esperada, pois é sabido que cátions de maior valência tem preferência sobre os de menor valência.

Tabela 6. 5 – Análise química das soluções

Conc. em %	Cátions (mg/L ou ppm)					
	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺	Sr ⁺⁺	Mg ⁺⁺
0,21	0,268	0,000	55,743	0,121	0,010	0,188
0,21D	2492,874	101,500	34,582	0,465	2,170	10,070
0,26	0,399	0,000	79,307	0,125	0,003	0,143
0,26D	2412,189	95,630	36,423	0,453	2,263	10,367
0,35	0,306	0,000	103,206	0,055	0,037	0,197
0,35D	2610,067	114,120	45,866	0,530	2,659	12,089
0,44	0,362	0,000	132,035	0,096	0,029	0,265
0,44D	2653,319	116,800	48,682	0,543	2,852	13,499
1,05	0,306	0,000	364,988	0,119	0,119	0,557
1,05D	3351,803	158,130	115,643	0,642	4,864	22,178
1,81	0,283	0,000	612,820	0,105	0,167	0,860
1,81D	2949,555	143,740	190,646	0,679	5,639	25,821
4,05	0,360	0,000	1348,246	0,056	0,336	1,875
4,05D	3082,492	195,860	628,127	0,935	10,476	44,296

A quantidade de cátions de Ca que trocou para as concentrações de 0,21%, 0,26%, 0,35%, 0,44%, 1,05%, 1,81% e 4,05% foram, respectivamente, 21,161, 42,884, 57,340, 83,353, 249,345, 422,174 e 720,119 mg/L. Observa-se que quanto maior a concentração da solução original, maior a quantidade de cátions de Ca que migraram para o solo. Um efeito físico destas trocas é apresentado na Figura 6. 5, onde observa-se uma menor expansão dos sólidos nos tubos 6 e 7 que

possuem maior concentração de Ca^{++} . Isto porque o cátion bivalente tem uma maior força eletrostática deixando o solo menos flocculado.

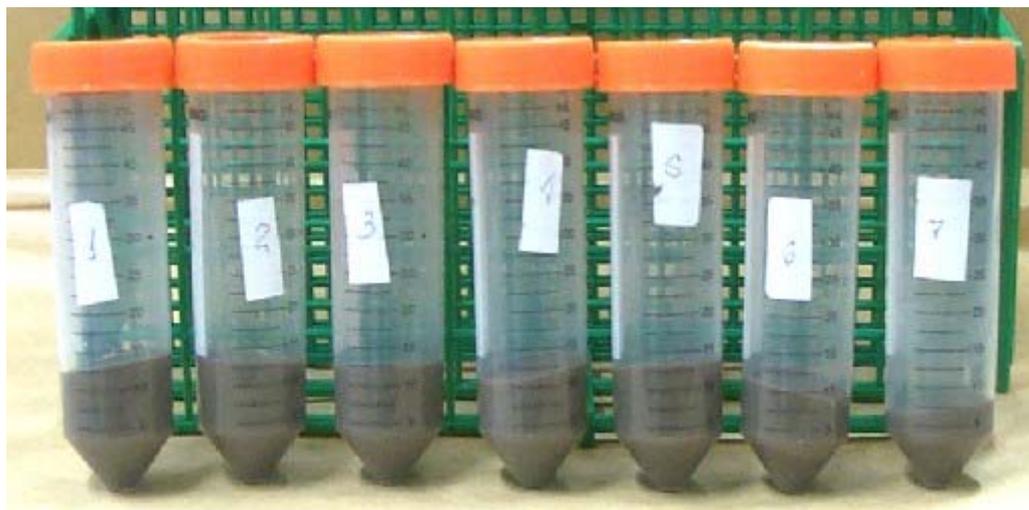


Figura 6. 5 – Folhelho após a separação em centrifuga

O resultado deste ensaio é expresso em gráficos que relacionam a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos e a concentração do soluto na solução, após o equilíbrio. As curvas obtidas, chamadas isotermas, podem ser ajustadas de forma Linear ou segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

A Tabela 6. 6 apresenta para cada concentração (C) adotada para o ensaio, a massa de solo (Ms) utilizada, a massa de solo seca (Mss) corrigida para a umidade higroscópica (10,59 %), a concentração inicial de Ca (Co), a concentração de equilíbrio (Ce), a massa sorvida (Msor) e a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos (Cs). A massa sorvida é obtida pela diferença entre Co e Ce dividida pelo volume da solução (20 ml).

Tabela 6. 6 – Dados do ensaio

C (%)	Ms (g)	Mss (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Msor (mg)	Cs (mg/g)
0,21	5,002	4,472	55,743	34,582	0,423	0,095
0,26	5,006	4,476	79,307	36,423	0,858	0,192
0,35	5,003	4,473	103,206	45,866	1,147	0,256
0,44	5,006	4,476	132,035	48,682	1,667	0,372
1,05	5,004	4,474	364,988	115,643	4,987	1,115
1,81	5,006	4,476	612,820	190,646	8,443	1,886
4,05	5,002	4,472	1348,246	628,127	14,402	3,220

O caso mais simples, Isoterma Linear, considera que o processo de sorção pode ser modelado de forma linear, admitindo-se que a massa do cátion Ca^{++} removida da solução (C_s) é proporcional à concentração de equilíbrio (C_e) da mesma. Sendo assim, tem-se que:

$$C_s = K_d * C_e \quad (6.1)$$

Onde, K_d é o coeficiente de partição ou de distribuição.

De posse do coeficiente de distribuição pode-se obter o coeficiente de retardamento (ρ) para o cátion em questão, utilizando-se a equação abaixo:

$$\rho = 1 + \frac{\rho_s}{\phi} K_d \quad (6.2)$$

Onde:

ρ_s = Massa específica seca do solo (1,603 g/cm³);

ϕ = Porosidade (40 %).

A Figura 6. 6 apresenta o gráfico de C_e versus C_s para todos os pontos. Percebe-se que o processo de sorção é melhor representado por uma função logarítmica do que por uma reta. Entretanto, se desprezarmos o último ponto (4,95 %) obtém-se um ajuste linear que está apresentado na Figura 6. 7.

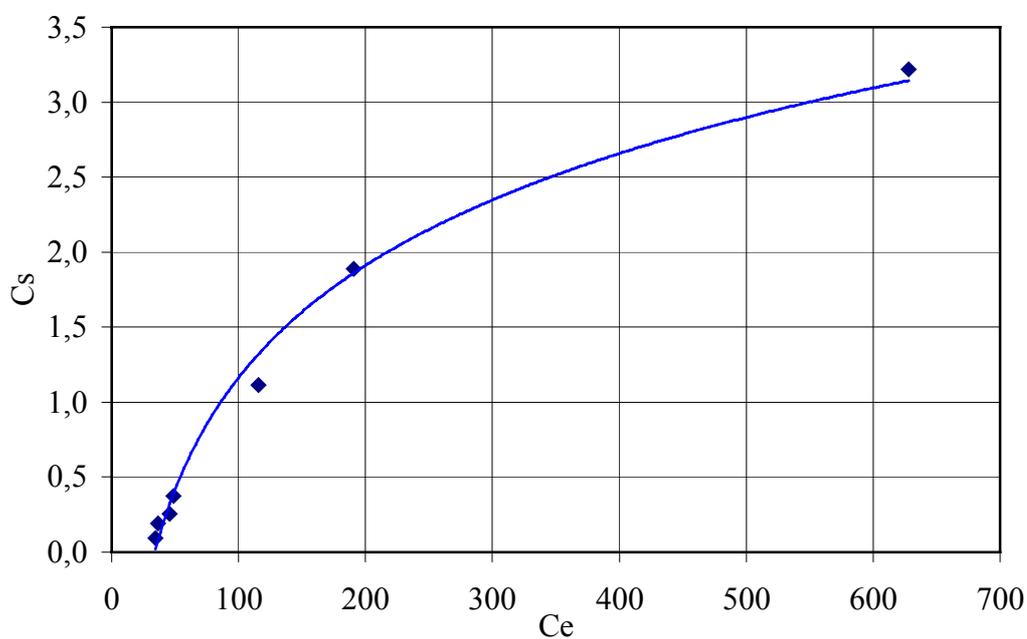


Figura 6. 6 – Gráfico de C_e versus C_s para todos os pontos com um ajuste logarítmico

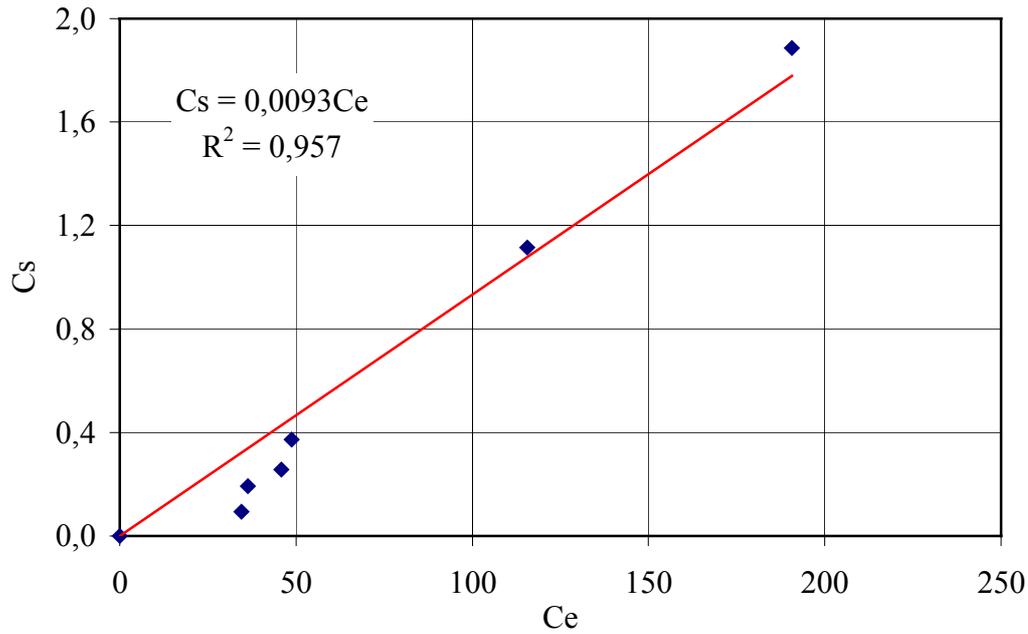


Figura 6. 7 – Gráfico de Ce versus Cs para Isoterma Linear

A equação da reta no gráfico acima nos fornece um valor de $K_d = 0,0093$. Substituindo este valor juntamente com a massa específica e a porosidade na eq. 6.2 tem-se um coeficiente de retardamento (ρ) de 1,037. Esta análise é adequada para baixos valores de concentração. Para valores maiores o processo deixa de ser linear e recomenda-se a utilização das Isotermas de Freundlich e Langmuir para analisar os dados.

A isoterma de Langmuir é dada pela eq. 6.3, onde S_m representa a capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse e b é um parâmetro que representa a velocidade ou energia de sorção. A eq. 6.4 representa a isoterma de Freundlich, onde K_{fr} e ε são coeficientes que dependem do soluto, natureza do meio poroso e condições do ambiente (Freeze & Cherry, 1979).

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{bS_m C_e} \quad (6.3)$$

$$\ln C_s = \ln K_{fr} + \varepsilon \ln C_e \quad (6.4)$$

O fator de retardamento (ρ) para as isotermas de Langmuir e Freundlich pode ser obtido, respectivamente, pelas eqs. 6.5 e 6.6, abaixo.

$$\rho = 1 + \frac{\rho_s}{\phi} \frac{S_m b}{(1 + C_e b)^2} \quad (6.5)$$

$$\rho = 1 + \frac{\rho_s}{\phi} Kfr \epsilon Ce^{(\epsilon-1)} \quad (6.6)$$

A Figura 6. 8 e a Figura 6. 9 apresentam os gráficos e a equação da reta para as isotermas de Langmuir e Freundlich. Nestes gráficos os pontos de menores concentrações (0,21, 0,26 e 0,35 %) foram desprezados. A Tabela 6. 7 apresenta os valores de cada ponto utilizado na confecção dos gráficos.

Tabela 6. 7 – Dados utilizados para traçar os gráficos de Freundlich e Langmuir

Concentração (%)	Ce	Freundlich		Langmuir	
		ln Ce	ln Cs	1/Ce	1/Cs
0,21	34,582	3,543	-2,358	0,029	10,567
0,26	36,423	3,595	-1,652	0,027	5,219
0,35	45,866	3,826	-1,361	0,022	3,901
0,44	48,682	3,885	-0,988	0,021	2,685
1,05	115,643	4,751	0,109	0,009	0,897
1,81	190,646	5,250	0,635	0,005	0,530
4,05	628,127	6,443	1,169	0,002	0,311

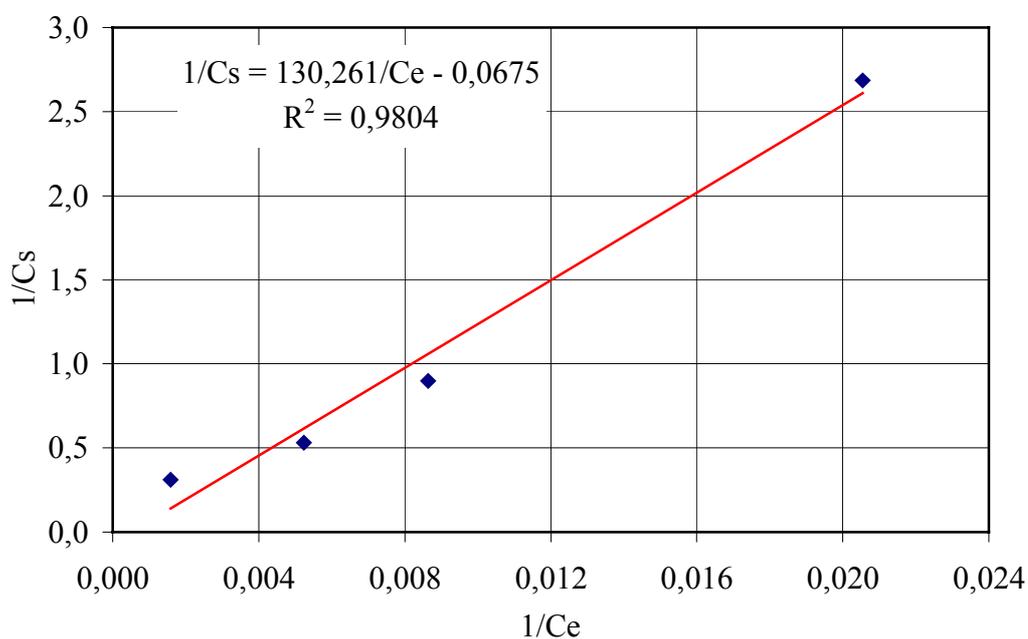


Figura 6. 8 – Isoterma de Langmuir

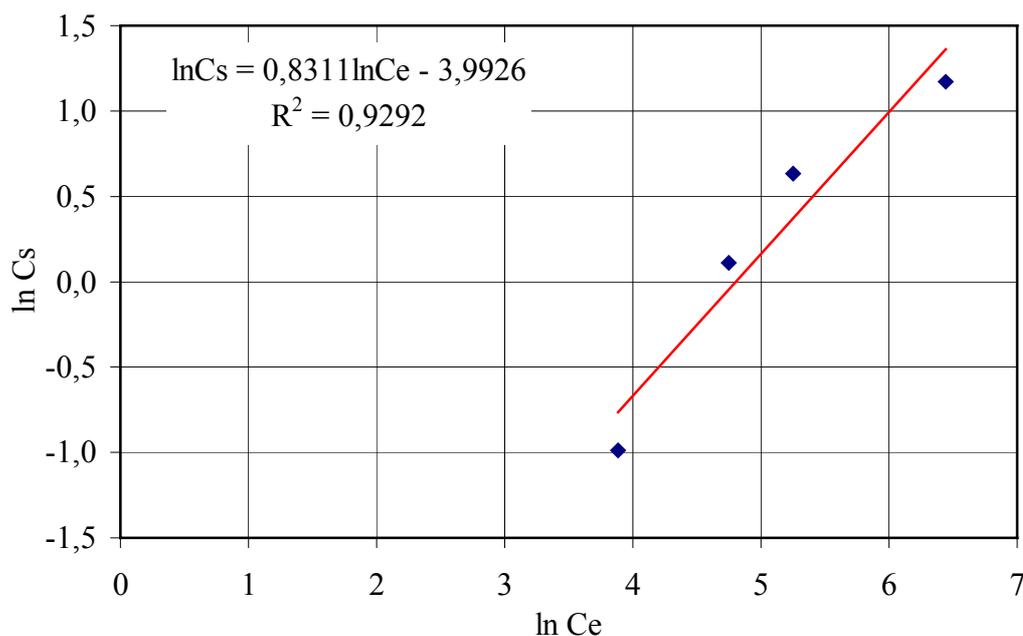


Figura 6. 9 – Isoterma de Freundlich

A partir das equações das retas obtidas na Figura 6. 8 e na Figura 6. 9 pode-se obter os valores dos coeficientes S_m e b de Langmuir e K_{fr} e ϵ de Freundlich. Estes valores foram de $-14,81$ e $-0,0005183$ para S_m e b e de $0,01845$ e $0,8311$ para K_{fr} e ϵ , respectivamente. De posse destes valores, pode-se estimar o coeficiente de retardamento tanto para a isoterma de Langmuir quanto para a de Freundlich utilizando as eqs. 6.5 e 6.6. Os valores obtidos para cada concentração utilizada estão apresentados na Tabela 6. 8.

Tabela 6. 8 – Valores obtidos para o coeficiente de retardamento

Concentração (%)	Ce	Freundlich	Langmuir
		ρ	ρ
0,21	34,582	1,033776	1,030752
0,26	36,423	1,033482	1,030751
0,35	45,866	1,032203	1,030744
0,44	48,682	1,031881	1,030742
1,05	115,643	1,027546	1,030652
1,81	190,646	1,025316	1,030464
4,05	628,127	1,020698	1,027814
	Média	1,030274	1,029272

Em função dos resultados apresentados na Tabela 6. 8 e sabendo-se que nos ensaios na célula de difusão utiliza-se altas concentrações de CaCl_2 , é mais adequado utilizar as isothermas de Langmuir e de Freundlinch para representar o problema. Desta forma, o valor médio do coeficiente de retardamento para soluções de CaCl_2 na situação em que se processou o ensaio corresponde a 1,03.

6.4. Ensaio em Folhelhos na Célula de Difusão

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de interação rocha-fluido realizados com os folhelhos B-S e N dentro da célula de difusão desenvolvida.

6.4.1. Dados Iniciais dos Corpos de Prova

Antes de se realizar o ensaio de difusão propriamente dito, realizou-se ensaios para determinação da densidade dos grãos (G) e umidade natural (w) dos corpos de prova. A densidade dos grãos determinada pelo método do picnômetro foi realizada seguindo as normas da ABNT em amostras de 25 gramas previamente destorroadas. A umidade natural inicial dos corpos de prova obtida por secagem em estufa a 105 °C foi realizada em fragmentos de folhelho retirados durante o processo de usinagem dos corpos de prova e armazenados em óleo mineral para evitar o seu ressecamento.

De forma a obter os índices físicos dos corpos de prova, estes tiveram suas dimensões e peso determinadas antes de se iniciar os ensaios de difusão. As eqs. 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 para cálculo dos índices físicos em meios porosos (Lambe & Whitman, 1969) foram utilizadas para a determinação dos valores do grau de saturação (S), índice de vazios (e) e porosidade (ϕ). Os dados iniciais dos corpos de prova e os índices físicos obtidos são apresentados na Tabela 6. 9.

$$\gamma_T = \frac{W}{V} \quad (6.7)$$

$$S = \frac{Gw}{e} \quad (6.8)$$

$$e = \frac{(1+w)G\gamma_w}{\gamma_T} - 1 \quad (6.9)$$

$$\phi = \frac{e}{1+e} 100 \quad (6.10)$$

Onde,

γ_w = Peso específico da água;

Observa-se na Tabela 6.9 valores elevados de saturação que possivelmente estão associados à utilização de uma elevada umidade natural inicial para determinação dos índices físicos. A umidade é obtida a partir de fragmentos do testemunho de folhelho que são imediatamente imersos em óleo mineral, o que não acontece com o corpo de prova que durante a etapa de moldagem permanece exposto ao ar por um período de tempo maior. Este procedimento pode fazer com que o teor de umidade obtido nos fragmentos seja superior à umidade real dos corpos de prova utilizados.

Comparando-se o CP15 proveniente do Mar do Norte com os outros corpos de prova da Bacia de Campos, observa-se que este apresenta uma menor densidade dos grãos e saturação inicial e uma maior porosidade e umidade natural inicial. Estas características simplesmente, já são indícios de um possível comportamento diferenciado deste corpo de prova em relação aos ensaios de difusão.

Tabela 6. 9 – Dados iniciais dos corpos de prova

Parâmetros	Corpos de prova									
	CP30	CP31	CP32	CP33	CP34	CP35	CP36	CP37	CP38	CP15
Altura (mm)	15,19	15,72	15,38	16,78	15,88	15,50	15,68	6,57	15,35	15,16
Diâmetro (mm)	37,78	37,72	37,67	37,74	37,56	37,80	37,72	37,81	37,84	37,59
Peso (g)	34,10	35,69	35,02	38,14	35,99	34,93	35,69	14,53	34,55	29,35
Umidade inicial(%)	26,60	26,60	26,60	26,60	26,60	26,60	26,60	26,60	26,60	35,60
Volume (cm ³)	17,02	17,57	17,14	18,77	17,59	17,39	17,52	7,37	17,26	16,82
Peso específico (g/cm ³)	2,00	2,03	2,04	2,03	2,04	2,01	2,04	1,97	2,00	1,74
Densidade dos grãos	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,6931	2,419
Índice de vazios	0,702	0,678	0,668	0,678	0,667	0,698	0,674	0,731	0,703	0,880
Grau de saturação (%)	100	100	100	100	100	100	100	98,01	100	97,84
Porosidade (%)	41,26	40,41	40,07	40,40	40,00	41,10	40,25	42,23	41,29	46,81
Umidade final (%)	23,04	22,28	25,72	23,36	23,94	21,93	24,00	24,09	23,66	40,46

6.4.2. Fase de Saturação

Nesta fase os corpos de prova são preparados, instalados na célula de difusão e, em seguida, inicia-se a saturação por contrapressão de acordo com a metodologia proposta no Capítulo 4. Os ensaios nos corpos de prova 30, 31 e 32 foram realizados com aplicação de força axial que sabe-se (Capítulo 3, seção 3.6.1.3) varia com a pressão confinante e contrapressão. Desta forma, a equação geral de Skempton (eq. 3.2) foi utilizada nestes ensaios para determinação do parâmetro B.

A Figura 6. 10 apresenta o gráfico de variação das pressões ao longo da fase de saturação do CP30 onde pode-se, novamente, observar a variação da pressão axial com variações da pressão confinante e contrapressão. Na falta do valor correto do parâmetro de poropressão A, adotou-se o valor de 0,333 referente a um material elástico para determinação do parâmetro B. Na Tabela 6. 10 apresenta-se os valores do parâmetro B obtidos para os corpos de prova 30, 31 e 32 utilizando-se as eqs. 3.1 e 3.2. Analisando-se estes valores, verifica-se claramente uma melhor estimativa através da equação geral de Skempton.

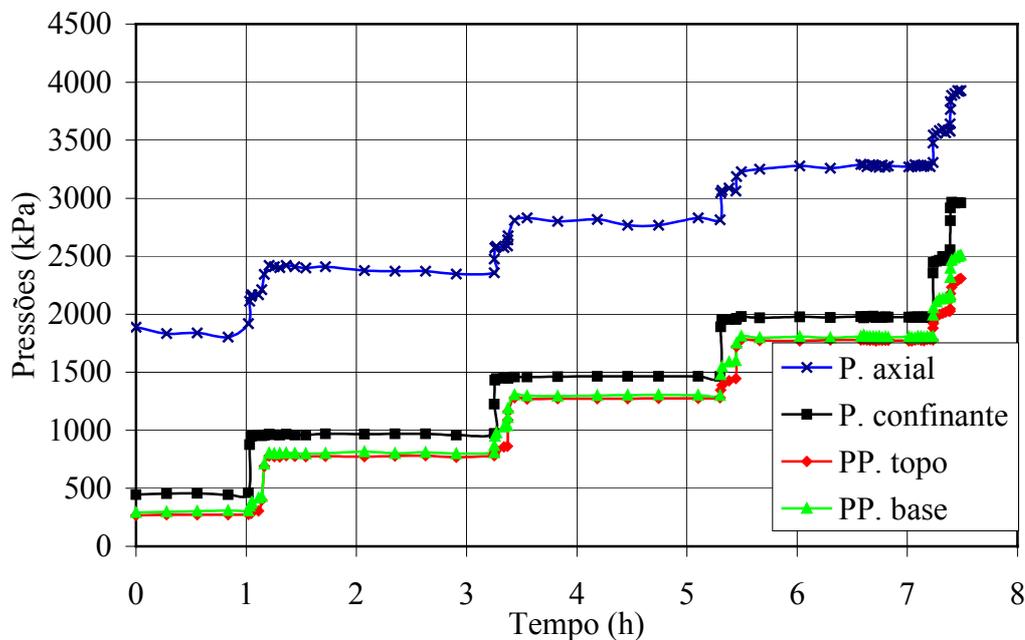


Figura 6. 10 – Fase de saturação do CP30

Nos ensaios seguintes, realizados isotropicamente, observou-se um valor médio de 0,96 para o parâmetro de poropressão B (Tabela 6. 11). Utilizando-se deste valor, fez-se uma estimativa de qual seria o valor do parâmetro A para este material. Os valores obtidos também são apresentados na Tabela 6. 10 onde verifica-se uma média de 0,716 para o parâmetro A. Ensaios triaxiais realizados no folhelho (B), mais rígido, apresentaram valores de 0,495 (Muniz, 1998), o que mostra uma boa correlação entre os resultados.

Tabela 6. 10 – Valores do parâmetro B de Skempton para os CPs 30,31 e 32

CP	Equação Utilizada	A	B
CP30	$B = \frac{\Delta u}{\Delta \sigma_{conf}}$ (a)		0,674
	$\Delta u = B \{ \Delta \sigma_{conf} + A (\Delta \sigma_{axial} - \Delta \sigma_{conf}) \}$ (b)	A = 0,333 A = 0,723	0,782 0,960
CP31	(a)		0,673
	(b)	A = 0,333 A = 0,752	0,776 0,960
CP32	(a)		0,792
	(b)	A = 0,333 A = 0,673	0,867 0,960

Na tentativa de se obter melhores valores para o parâmetro de poropressão B, a fase de saturação do CP31 foi realizada num total de 24 horas deixando o corpo de prova durante o terceiro estágio com uma contrapressão de 1.400 kPa aplicada por 16 horas. Entretanto, observando-se o parâmetro B deste corpo de prova, constata-se que nenhuma melhoria foi obtida. Isto mostra que pode-se realizar a etapa de saturação em aproximadamente 8 horas (CP30 e CP32) sem nenhum comprometimento para o ensaio.

Os ensaios seguintes foram realizados de forma isotrópica, ou seja, sem aplicação de força axial. Desta forma, a determinação do parâmetro B passou a ser realizada utilizando-se da eq. 3.1. A Figura 6. 11 apresenta a etapa de saturação para o CP15 e na Tabela 6. 11 apresenta-se os valores do parâmetro B calculados para cada etapa dos ensaios realizados. Pode-se concluir, com base nos valores do parâmetro B, que os corpos de prova foram saturados e encontram-se prontos para se iniciar a etapa de adensamento.

No ensaio do CP38, onde utilizou-se óleo mineral como fluido de circulação, realizou-se a saturação com aplicação de contrapressão somente pela base do corpo de prova. Esta metodologia foi adotada visto a ineficiente troca da água por óleo mineral no topo do corpo de prova observada no início da fase de difusão de pressão do ensaio no CP36 (seção 6.4.4). Pode-se dizer que a metodologia adotada foi adequada visto os valores do parâmetro B obtidos para o CP38, apresentados na Tabela 6. 11.

Tabela 6. 11 – Valores do parâmetro B para cada corpo de prova

	B						
	CP33	CP34	CP35	CP36	CP37	CP38	CP15
Estágio 1	0,719	0,643	0,458	0,771	0,608	0,540	0,645
Estágio 2	0,881	0,853	0,736	0,910	0,828	0,795	0,868
Estágio 3	0,933	0,914	0,840	0,932	0,904	0,874	0,916
Estágio 4	0,946	0,944	0,889	0,949	0,931	0,902	0,944
Estágio 5	0,978	0,973	0,942	0,965	0,961	0,943	0,957

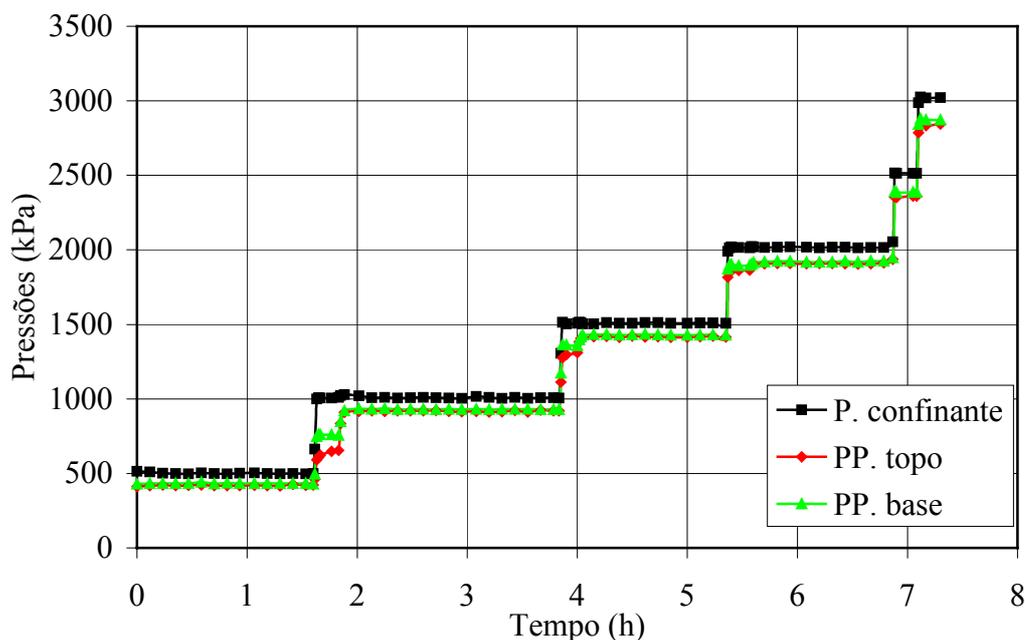


Figura 6. 11 – Fase de saturação do CP15

6.4.3. Fase de Adensamento

O objetivo desta etapa é drenar todo excesso de poropressão gerado devido ao restabelecimento das tensões de campo nas quais o ensaio será executado. Na maioria dos ensaios realizados os corpos de prova foram adensados sob pressão confinante de 3.000 kPa, exceto para o ensaio do CP33, onde aplicou-se 6.000 kPa de pressão. As válvulas de drenagem de topo e base foram abertas para o GDS com uma contrapressão aplicada de 400 kPa, exceto para o CP38 cuja drenagem foi realizada somente pela base do corpo de prova.

O projeto inicial do equipamento previa a medição de deformação axial para avaliação do coeficiente de adensamento do corpo de prova. Para isto seria empregada a mesma metodologia dada por Bishop & Henkel (1962) e empregada por Muniz (1998) em ensaios triaxiais. Desta forma, a etapa de adensamento seria encerrada com base nas medidas de deslocamento axial dadas pelo LSCDT.

Entretanto, os valores dos coeficientes de adensamento obtidos com esta metodologia para os corpos de prova, 30, 31 e 32, foram 10 vezes maiores que os obtidos por Fontoura & Hees (1994) em ensaios de consolidação oedométricos e 100 vezes maiores que os obtidos por Muniz *op. cit.* em ensaios triaxiais. Esta discrepância em relação aos resultados apresentados na literatura deixou dúvidas quanto à utilização desta metodologia nestes ensaios.

Levantou-se a hipótese de que a deformação observada nos ensaios seria afetada pelo geotêxtil adotado como dreno no topo do corpo de prova, ou seja, que a deformação medida seria a soma da deformação do geotêxtil mais a do corpo de prova. Decidiu-se então realizar ensaios em corpos de prova de alumínio para checar esta possibilidade e tentar encontrar uma forma de compensar a deformação sofrida pelo geotêxtil nos ensaios em folhelho. Entretanto, estes ensaios apresentaram deformações variando de 0,25 a 1,2 % para uma mesma condição de carregamento, comprovando a influência do dreno nas deformações e a impossibilidade de se descontar este efeito nos ensaios com folhelho.

A partir destes testes, realizados após os ensaios nos corpos de prova 30, 31 e 32, passou-se a executar os ensaios de difusão sem aplicação de força axial e conseqüentemente sem medidas de deformação do corpo de prova, já que o LSCDT é preso à haste da célula de carga. Desta forma, o término da etapa de

adensamento deixou de ser controlada pela medida de deformação axial e passou a ser função da experiência adquirida com ensaios anteriores onde um tempo superior a 18 horas foi suficiente para adensar os corpos de prova. Daí, adotou-se este tempo como mínimo para se encerrar a fase de adensamento nos ensaios seguintes.

No momento, o autor sugere que o coeficiente de adensamento seja obtido através de um ensaio específico, já que este não é o objetivo principal do equipamento de difusão desenvolvido. Entretanto, salienta-se que algumas modificações no equipamento permitirão em breve a determinação deste parâmetro juntamente com os ensaios de difusão (veja o Capítulo de conclusões e sugestões).

6.4.4. Fase de Difusão de Pressão

Ao final da etapa de adensamento, quando as pressões e deformações do corpo de prova se estabilizam, dá-se início à fase de difusão de pressão que consiste em aumentar a contrapressão no reservatório superior (topo do corpo de prova) e monitorar o seu crescimento no reservatório inferior (base do corpo de prova). Esta etapa tem como objetivo estimar o coeficiente de permeabilidade do corpo de prova.

As análises foram realizadas utilizando o programa Fporo de forma a reproduzir a curva de crescimento de poropressão na base (PP. Base). Para isso são necessários o módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (ν) dos folhelhos em questão. A partir de ensaios triaxiais realizados no folhelho N, Muniz *et al.* (1999) obtiveram valores médios de 2,01 MPa e 0,342 para o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson, respectivamente. Estes valores, no caso do folhelho B-S, foram gentilmente cedidos pela PETROBRAS e correspondem a 0,330 MPa para o módulo de elasticidade e 0,220 para o coeficiente de Poisson.

A seguir serão apresentados os resultados e gráficos que mostram a variação da pressão confinante (P. confinante), poropressão no topo do corpo de prova (PP. topo) e poropressão na base. Nestes gráficos (Figuras 6.12 a 6.19) também pode ser observado o bom ajuste das curvas obtidas pela análise numérica (Numérico) aos dados experimentais.

A Tabela 6. 12 apresenta a permeabilidade (m^2 e nD) obtida pela análise numérica para cada corpo de prova ensaiado. Observa-se inicialmente que os valores de permeabilidade obtidos encontram-se dentro de uma mesma faixa de grandeza tanto para o folhelho B-S quanto para o folhelho N (CP14 e CP15), variando de 1 a $8 \cdot 10^{-20} m^2$ ou 10 a 80 nD.

Tabela 6. 12 – Valores de permeabilidade obtido para cada corpo de prova

Permeabilidade (K)	Corpos de prova								
	CP30	CP31	CP32	CP33	CP34	CP35	CP37	CP15	CP14
K ($m^2 \cdot 10^{-20}$)	3,8	6,0	8,0	7,0	2,0	1,5	1,2	2,5	3,0
K (nD)	38,5	60,8	81,0	71,0	20,3	15,2	12,1	25,3	30,4

Os ensaios de permeabilidade realizados na fase III em corpos de prova do folhelho B-S amostrados com os planos de acamamento paralelos ao eixo dos mesmos, apresentaram permeabilidades de $62,8$ e $34,4$ nD para o CP09 e CP10, respectivamente. Comparando-se estes valores com os obtidos nos corpos de prova acima, amostrados com os planos de acamamento perpendiculares ao eixo dos mesmos, poderia-se, a princípio, dizer que este folhelho não apresenta anisotropia de permeabilidade. Entretanto, sabe-se que estes ensaios foram realizados sob diferentes condições de carregamento o que inviabiliza este tipo de análise.

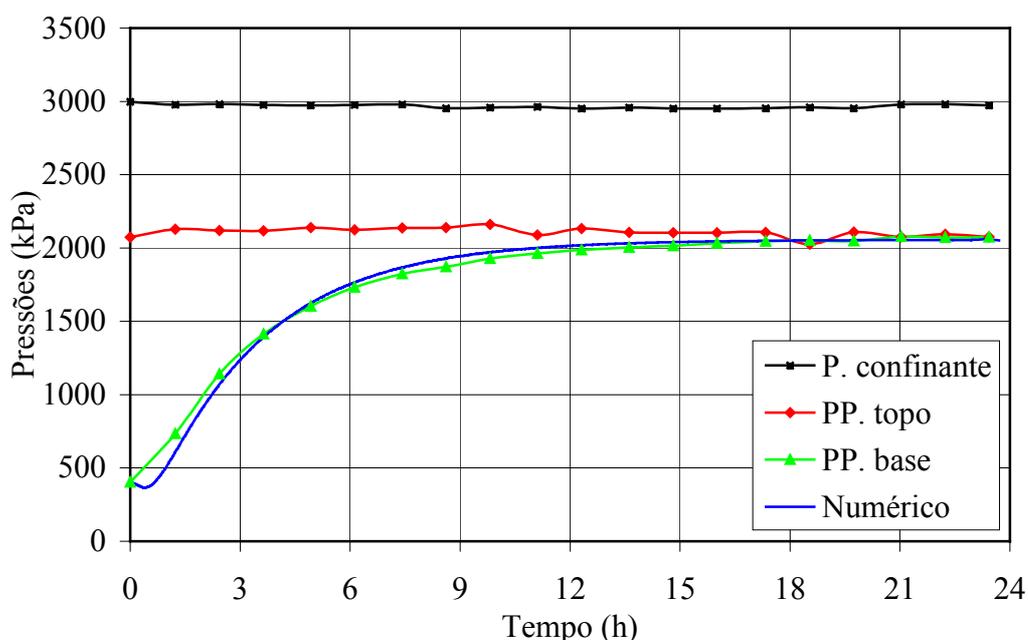


Figura 6. 12 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP30

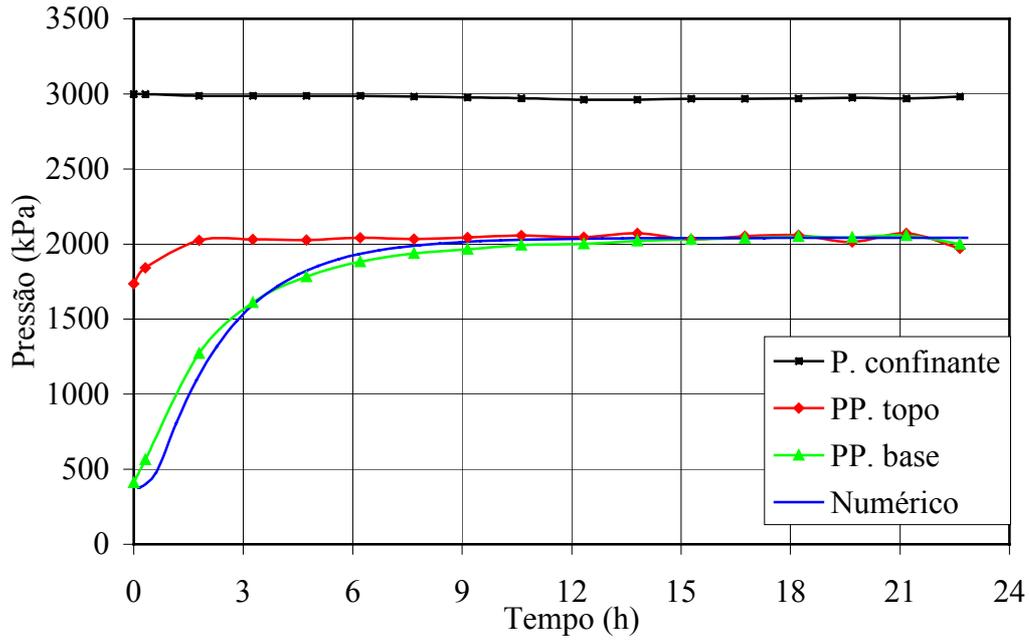


Figura 6. 13 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP31

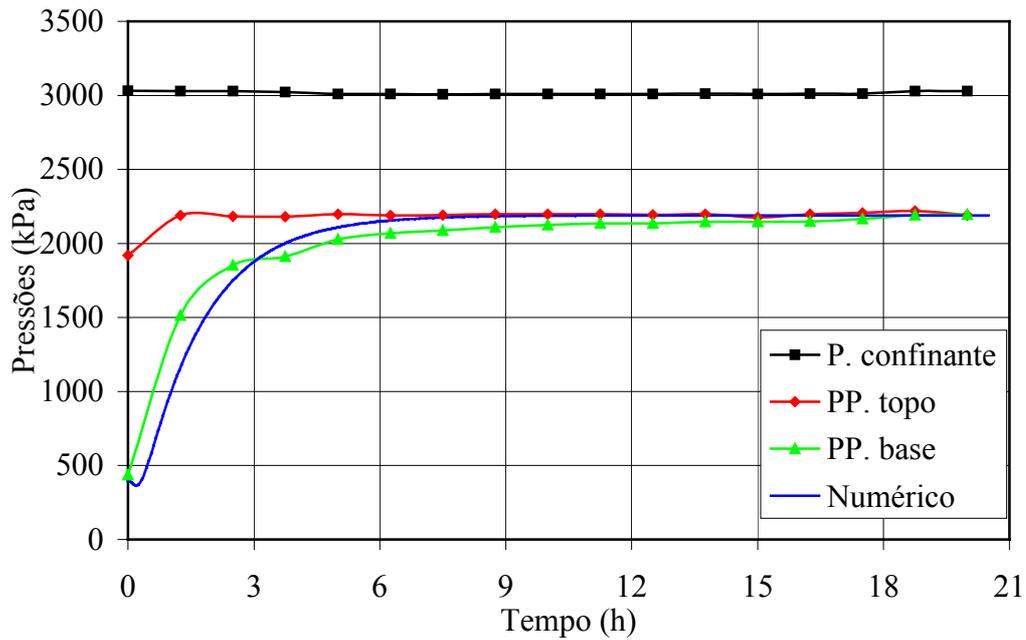


Figura 6. 14 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP32

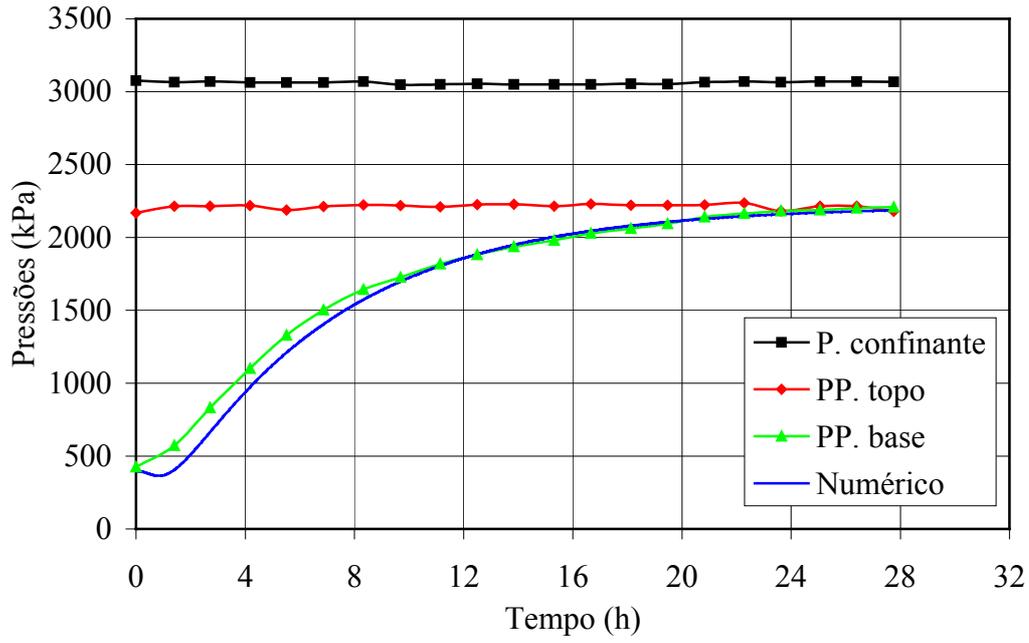


Figura 6. 15 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP34

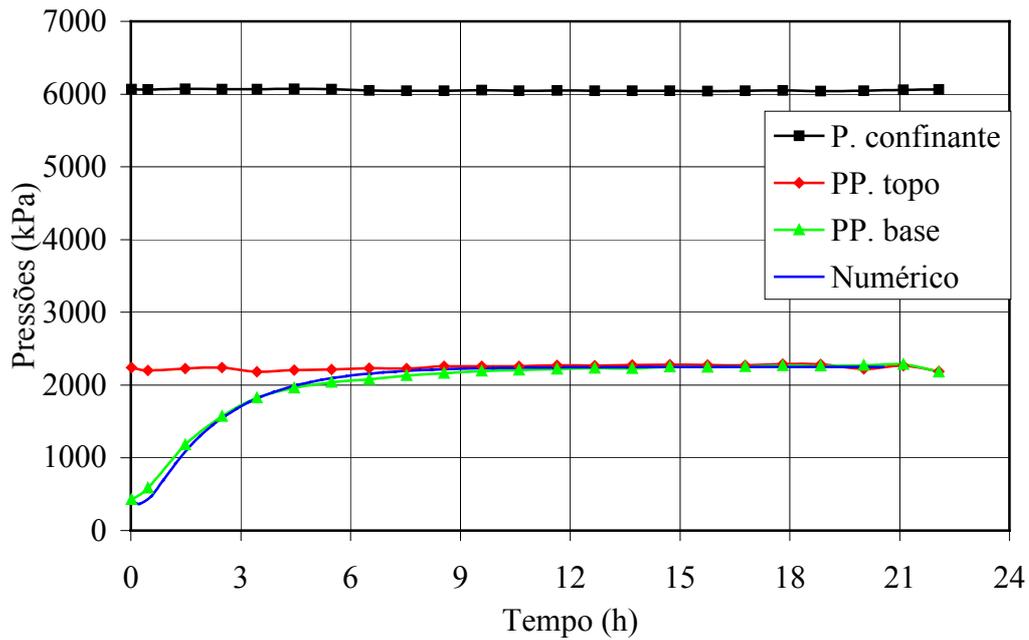


Figura 6. 16 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP33

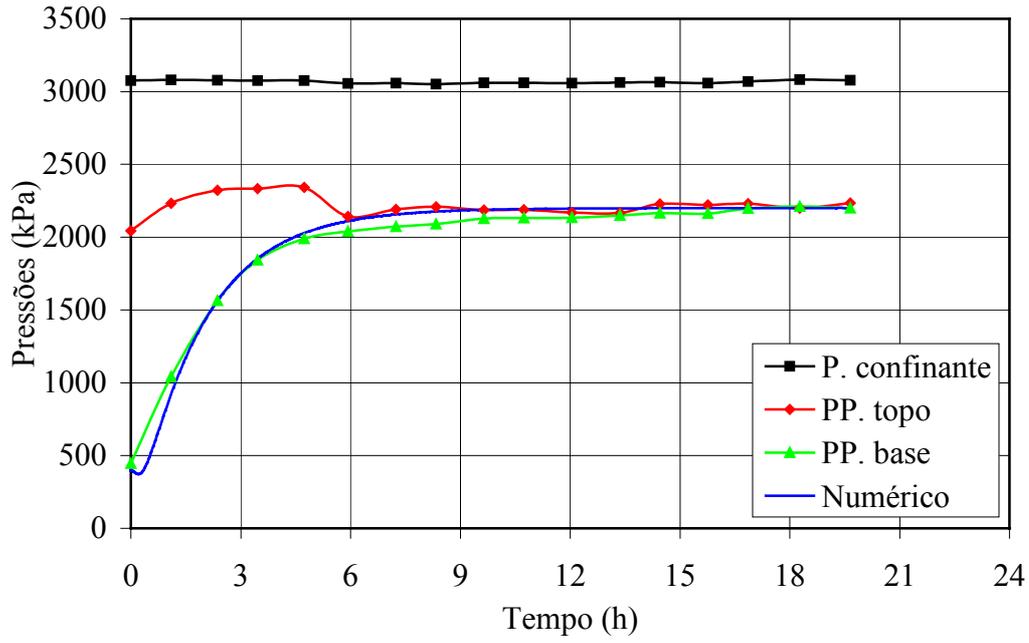


Figura 6. 17 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP37

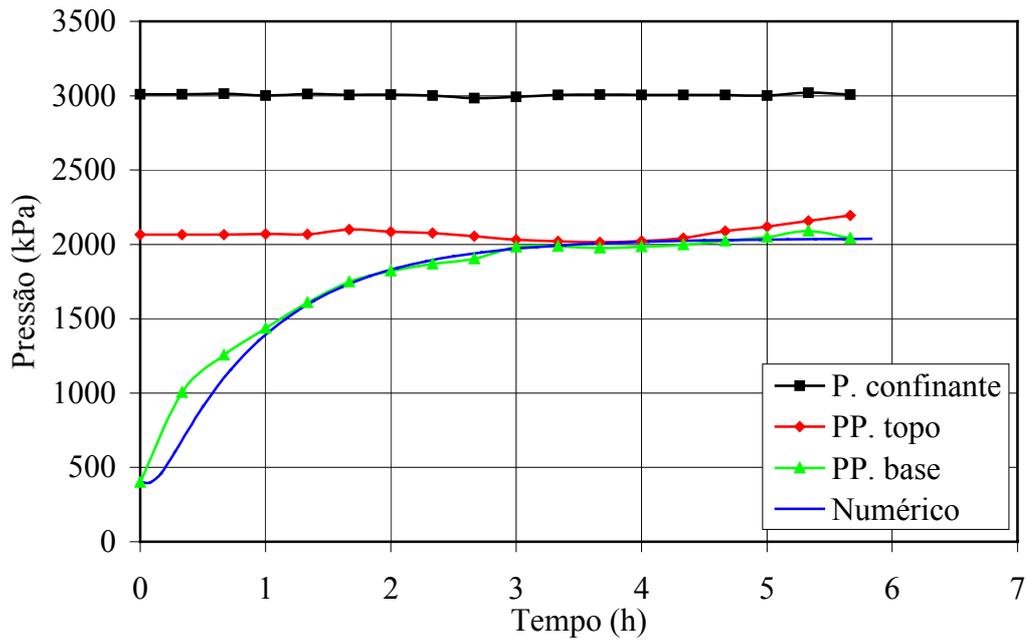


Figura 6. 18 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP14

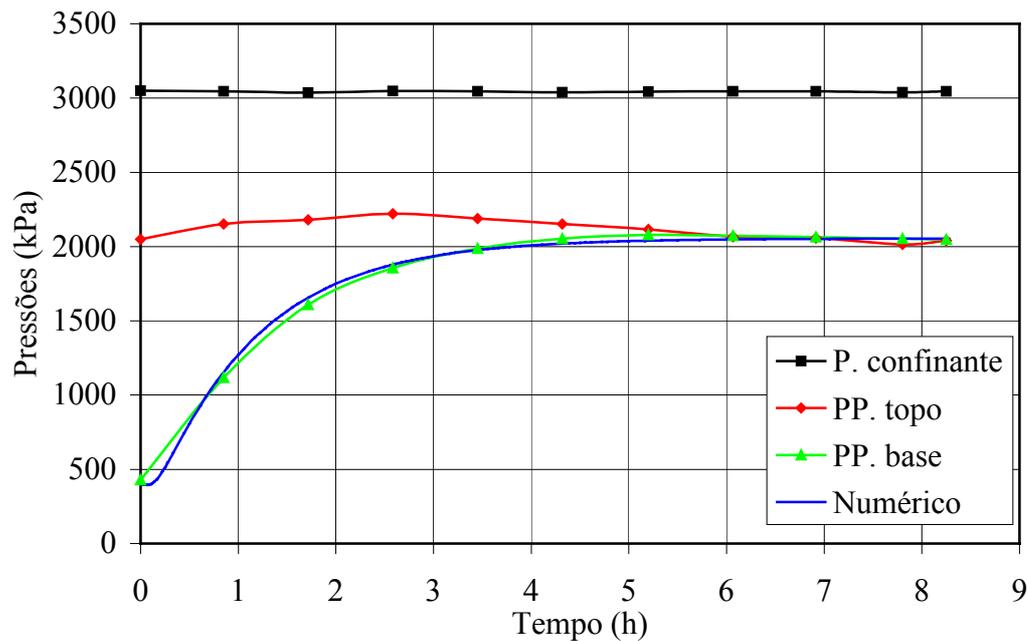


Figura 6. 19 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP15

De forma a avaliar o efeito de capilaridade do óleo mineral e verificar a possibilidade de realizar ensaios na célula de difusão com soluções mais viscosas, dois ensaios (CP36 e CP38) foram realizados. As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam a variação das pressões para estes ensaios onde realizou-se somente a fase de difusão de pressão.

A Figura 6. 20 apresenta o ensaio realizado no CP36 onde observa-se um crescimento de pressão que teoricamente não existiria visto a grande pressão capilar do óleo mineral. Após uma série de análises chegou-se à conclusão de que o ocorrido foi devido à troca ineficiente da água, utilizada nas fases de saturação e adensamento que está presente no geotêxtil no topo do corpo de prova, pelo óleo mineral. Desta forma, quando aumentou-se a contrapressão no topo do corpo de prova no início da fase de difusão de pressão, a água presente no geotêxtil invadiu o folhelho, sendo ela a responsável pelo aumento de pressão na base.

Em função do problema verificado acima, houve a necessidade de se modificar a metodologia de saturação e adensamento até então adotada. A solução encontrada foi saturar inicialmente o geotêxtil no topo de corpo de prova com o óleo mineral e realizar as etapas de saturação e adensamento somente com drenagem pela base do mesmo. Desta forma, garante-se que no início da fase de difusão de pressão tenha-se somente óleo no topo do corpo de prova.

A Figura 6. 21 apresenta o ensaio realizado no CP38 onde observa-se o comportamento inicialmente esperado, ou seja, o óleo mineral devido a sua alta pressão capilar não invade o folhelho impedindo que a pressão seja transmitida para o reservatório inferior.

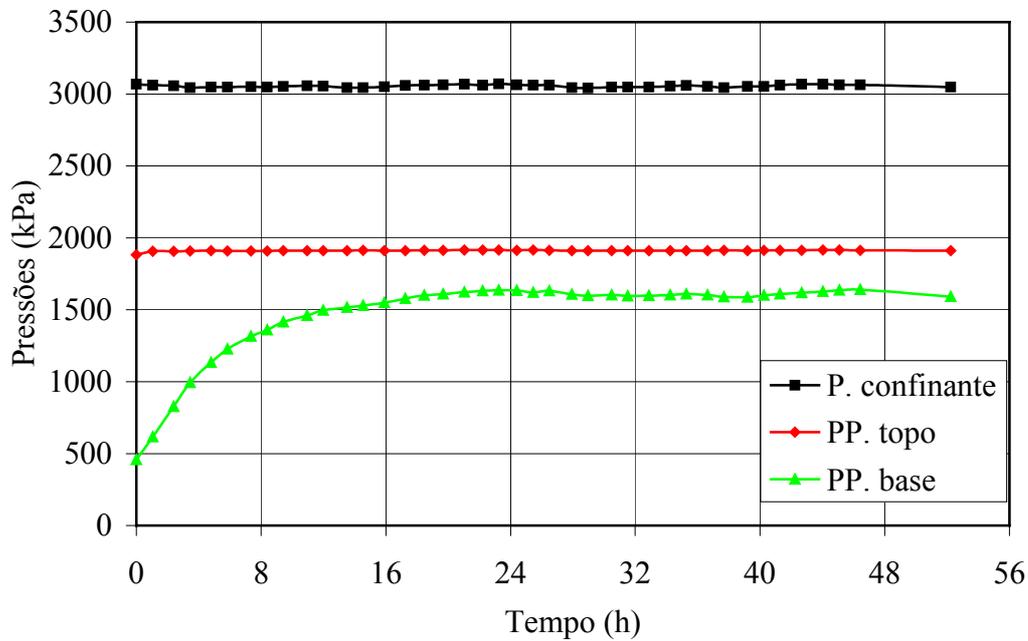


Figura 6. 20 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP36

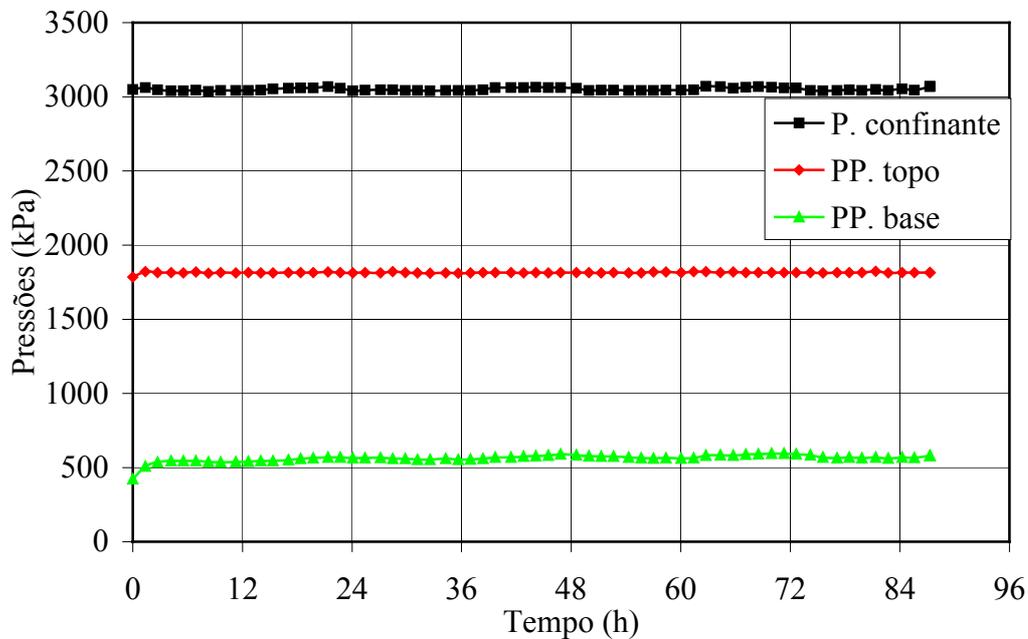


Figura 6. 21 – Variação das pressões na fase de difusão de pressão do CP38

Ao final do ensaio no CP14, cujo resultado é apresentado no Capítulo 3, seção 3.6.1.4, este corpo de prova não foi retirado da célula de difusão e o seguinte teste foi realizado. Utilizando-se o GDS aplicou-se dois estágios de contrapressão no corpo de prova para avaliar a sua utilização em substituição ao sistema composto pela bomba “Waters” e a válvula de contrapressão durante a etapa de difusão de pressão. A Figura 6. 22 apresenta o resultado do ensaio realizado onde realmente observa-se uma melhor estabilidade da contrapressão no topo do corpo de prova.

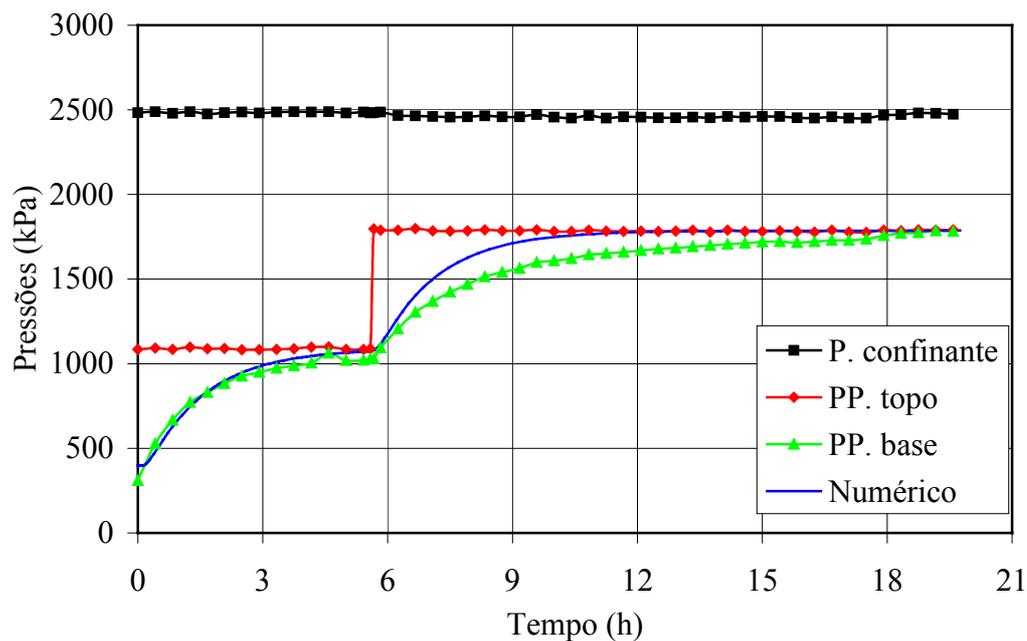


Figura 6. 22 – Variação das pressões na segunda fase de difusão de pressão do CP14

Neste ensaio foi aplicada uma contrapressão máxima de 1.800 kPa porque a capacidade do GDS utilizado é de 2.000 kPa. Entretanto, atualmente conta-se com dois aplicadores de pressão tipo GDS com capacidade de 32 MPa. Desta forma, ensaios para avaliar a variação da permeabilidade com a pressão confinante e também com a anisotropia do material podem ser perfeitamente realizados no equipamento. Ensaio como os realizados por van Oort (1994) onde se avaliou a permeabilidade com diferentes fluidos, também podem ser realizados sem nenhuma restrição.

Outra conclusão importante do ensaio apresentado na Figura 6. 22 é com relação ao programa Fporo. Verifica-se no ensaio que houve uma variação da contrapressão aplicada no topo do corpo de prova que foi simulada

numericamente com sucesso. O coeficiente de permeabilidade obtido por esta análise foi de $1,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ou 19,3 nD. A curva numérica no segundo estágio só não se ajusta perfeitamente porque existe uma variação de tensão efetiva que afeta a permeabilidade.

Este ensaio mostra a capacidade do programa Fporo em simular diferentes condições de carregamento e apresentar resultados confiáveis. Levando isto para uma condição de campo, significa que o programa pode simular variações de pressão dentro do poço. Isto é útil para se avaliar possíveis problemas decorrentes das manobras da coluna de perfuração que podem reduzir ou aumentar a pressão dentro do poço.

6.4.5. Fase de Difusão de Íons

Esta fase inicia-se após a estabilização das poropressões nos reservatórios inferior e superior ao final da fase de difusão de pressão. Neste ponto, mantém-se constante as pressões nos reservatórios e substitui-se o fluido de circulação (água desmineralizada) presente no reservatório superior pelo fluido de interesse para o ensaio.

Os valores dos parâmetros obtidos através das análises numéricas utilizando o programa Fporo estão apresentados na Tabela 6. 13. Nesta tabela apresenta-se para cada corpo de prova a concentração (C) de CaCl_2 utilizada na fase de difusão de íons, a permeabilidade (K) obtida, o coeficiente de reflexão (α), a tortuosidade (τ), o coeficiente de difusão efetivo (D_e) e a pressão osmótica (ΔP_{osm}) gerada.

A análise numérica também fornece a curva de crescimento da concentração no reservatório inferior ao longo do tempo. A princípio, o objetivo era ajustar esta curva à curva de crescimento de concentração dada pela fibra óptica, mas com os problemas verificados e apresentados no Capítulo 5, o ajuste foi realizado utilizando a concentração de CaCl_2 , obtida pela análise química, do fluido presente no reservatório inferior ao final do ensaio (Tabela 6. 15).

Tabela 6. 13 – Valores dos parâmetros de difusão e permeabilidade obtidos

CP	C (%)	K (nD)	α	τ	De (m ² /s)	ΔP_{osm} (kPa)
CP30	25	38,5	0,0115	0,029	$3,88 \cdot 10^{-11}$	450
CP31	35	60,8	0,0180	0,040	$5,36 \cdot 10^{-11}$	1010
CP32	15	81,0	0,0100	0,050	$6,70 \cdot 10^{-11}$	163
CP33	25	71,0	0,0100	0,130	$17,42 \cdot 10^{-11}$	353
CP37	25	12,1	0,0090	0,027	$3,62 \cdot 10^{-11}$	350
CP35	35	15,2	0,0165	0,009	$1,21 \cdot 10^{-11}$	1045

Numa análise geral, observa-se que os valores do coeficiente de reflexão obtidos são muito próximos e variam entre 0,9 a 1,8 %. Estes valores são coerentes com os apresentados na literatura para soluções eletrolíticas (van Oort *et al.* 1996; Tan *et al.* 1996; Ewy & Stankovich, 2002). Observa-se também um aumento da pressão osmótica com a concentração salina. Isto é claramente visível nos gráficos dos corpos de prova 32 (Figura 6. 23), 30 (Figura 6. 24) e 31 (Figura 6. 25).

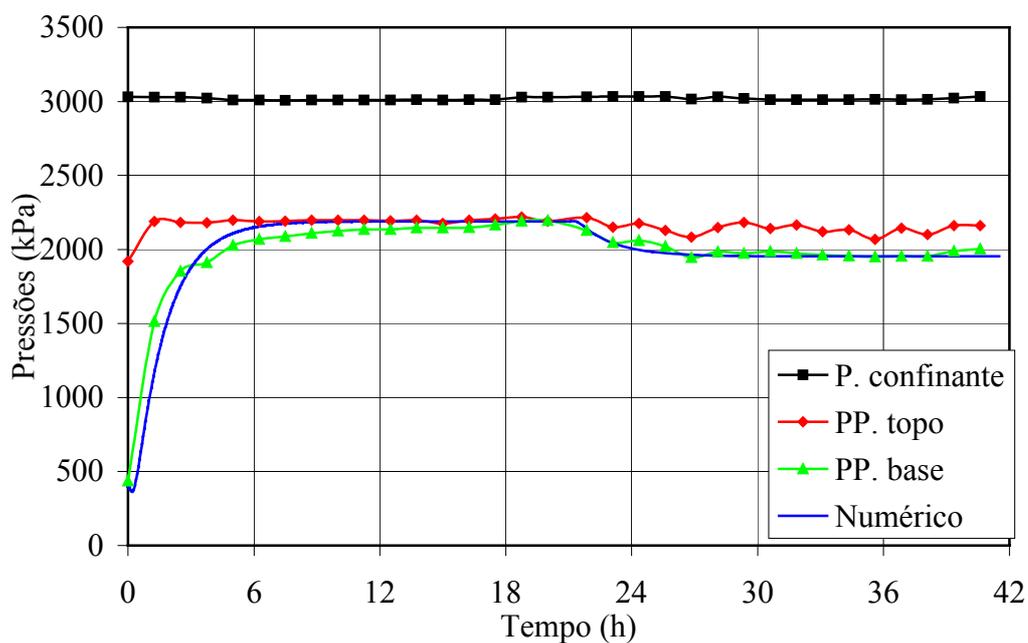


Figura 6. 23 – Fase de difusão de íons do CP32

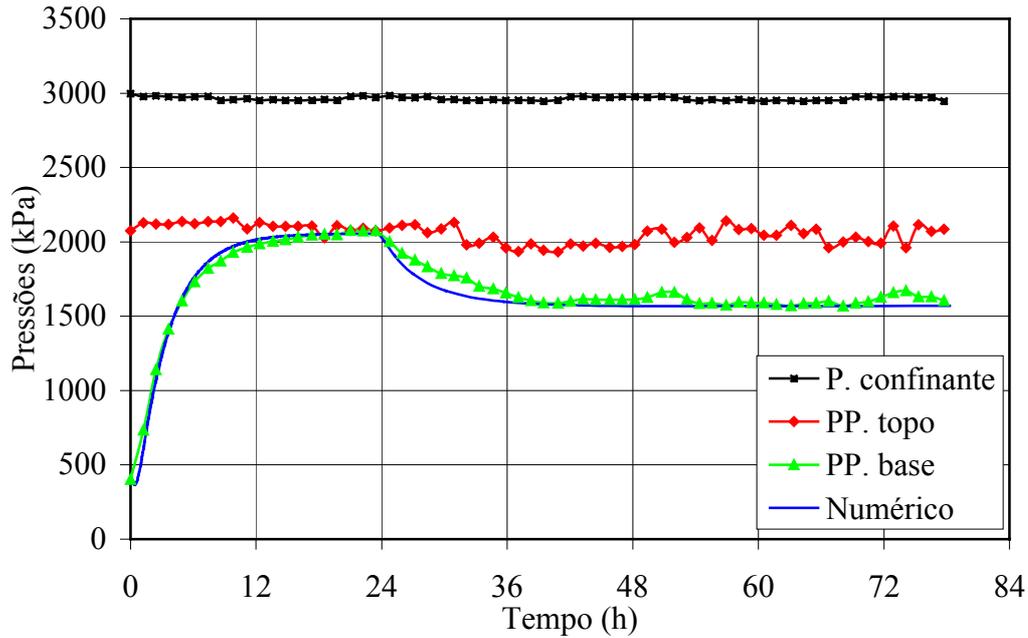


Figura 6. 24 – Fase de difusão de íons do CP30

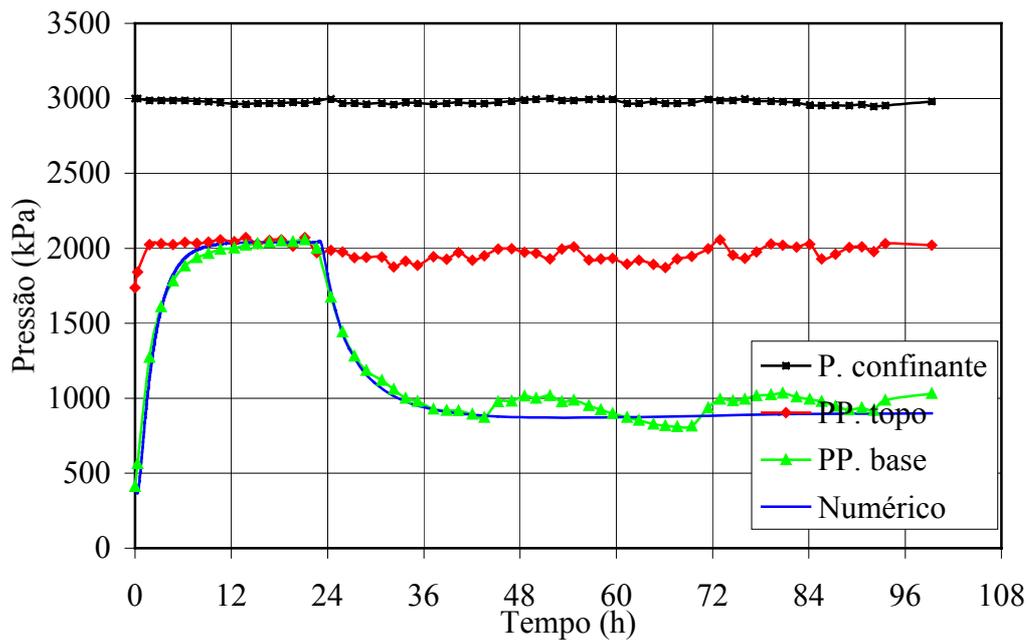


Figura 6. 25 – Fase de difusão de íons do CP31

A Figura 6. 26 apresenta a variação das pressões para o CP33 onde aplicou-se uma pressão confinante de 6.000 kPa na tentativa de se avaliar o efeito da pressão confinante na pressão osmótica. Comparando-se este ensaio com o do CP30, onde se utilizou a mesma concentração de CaCl_2 , pode-se dizer que um aumento da pressão confinante reduz a pressão osmótica gerada. Entretanto, este

comportamento é contrário ao verificado por van Oort *et al.* (1995) e Tan *et al.* (1996) que mostraram que quanto maior a pressão confinante, maior é a pressão osmótica gerada. Desta forma, é imprudente concluir alguma coisa a respeito disso, visto que foi realizado somente um ensaio, e, além disso, fatores como altura do corpo de prova, porosidade e heterogeneidade do mesmo podem afetar o resultado.

Este ensaio apresentou uma elevada concentração de CaCl_2 ao final da fase de difusão de íons (1,97 %, Tabela 6. 15), gerando assim um valor do coeficiente de difusão ($17,42 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) superior aos demais ensaios que apresentaram valores entre 1 e $7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. O deslocamento do fluido de poros do folhelho para o reservatório inferior gerado pela maior pressão confinante aplicada, pode ser uma explicação para este aumento de concentração já que o tempo de ensaio foi praticamente o mesmo do CP30. Verifica-se também que neste ensaio houve uma oscilação da pressão no topo do corpo de prova mas a diferença entre topo e base permaneceu constante.

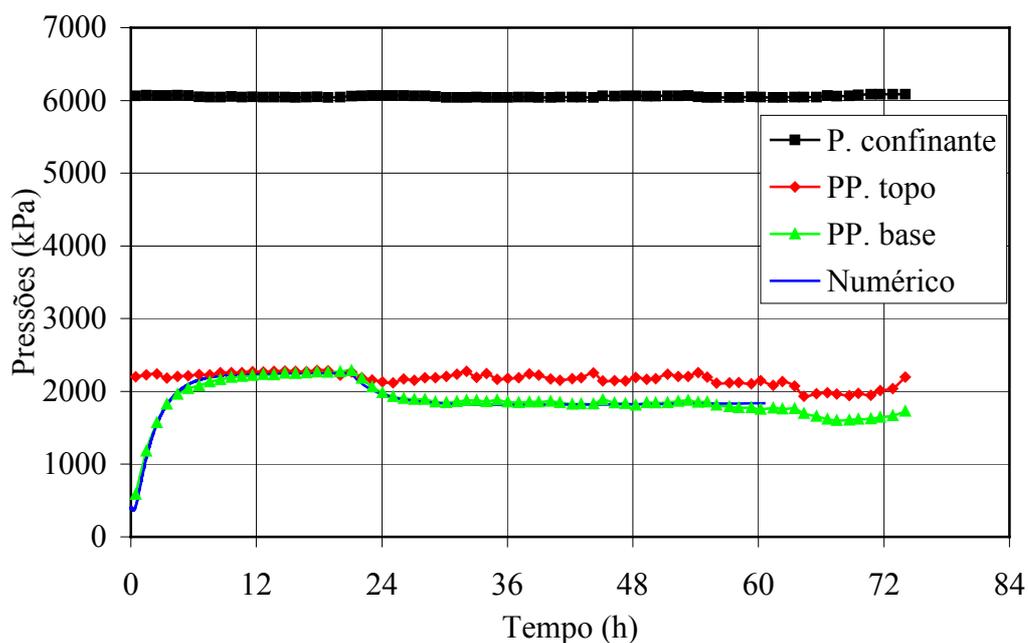


Figura 6. 26 – Fase de difusão de íons do CP33

O ensaio no CP37 foi realizado na tentativa de se avaliar a influência do tamanho do corpo de prova, já que este tem a metade da altura dos outros corpos de prova utilizados. A Figura 6. 27 apresenta o resultado deste ensaio onde pode-se observar uma pressão osmótica ligeiramente inferior à verificada no CP30,

realizado sob as mesmas condições de carregamento e com a mesma concentração salina. Em função da redução do tamanho do corpo de prova observou-se no reservatório inferior uma maior concentração salina ao final do ensaio (Tabela 6. 15), confirmando o óbvio, ou seja, numa condição de poço, verifica-se uma maior invasão de íons na região mais próxima da parede do mesmo. A análise numérica também apresentou resultados coerentes com coeficientes de reflexão, difusão e tortuosidade muito similares aos do CP30, como era de se esperar.

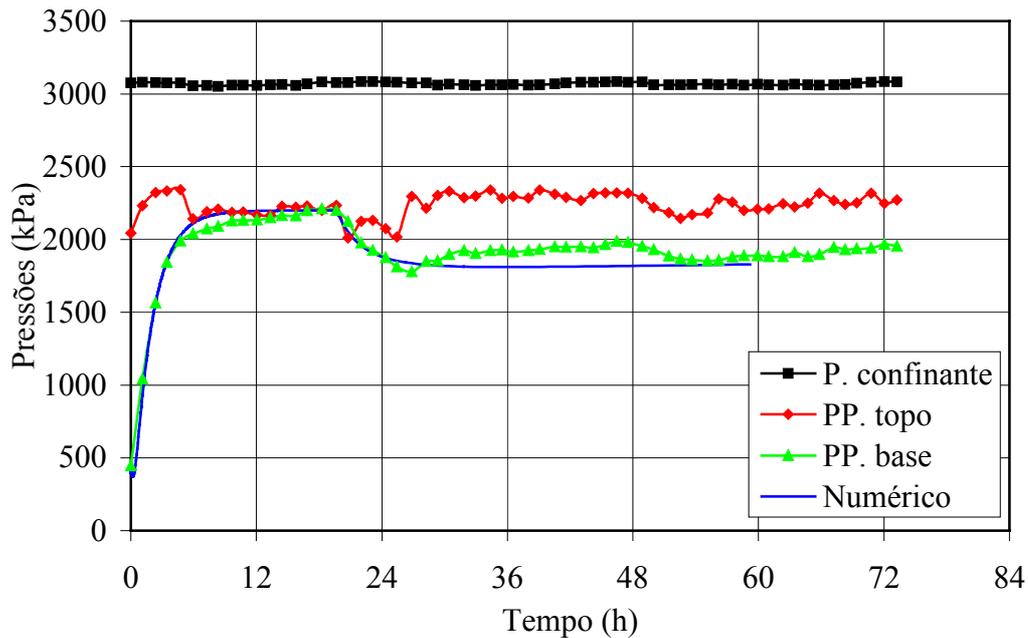


Figura 6. 27 – Fase de difusão de íons do CP37

A Figura 6. 28 apresenta a variação das pressões desde o início da fase de difusão de pressão para o CP15. Assim como no ensaio do CP33 (Figura 6. 26), verifica-se que qualquer oscilação da pressão no topo do corpo de prova é imediatamente acompanhada por uma variação na base, mas mantendo-se a mesma diferença entre elas, no caso 111 kPa. A análise numérica foi realizada de modo a gerar 111 kPa de pressão osmótica, considerando que a pressão no topo permanece constante e igual a 2.055 kPa ao longo do ensaio. Esta análise estimou um coeficiente de reflexão de 0,0027 que é muito inferior aos valores verificados no folhelo B-S (Tabela 6. 13), indicando que o folhelo N praticamente não restringe a passagem de íons, ou seja, este folhelo não atua como uma membrana semi-permeável.

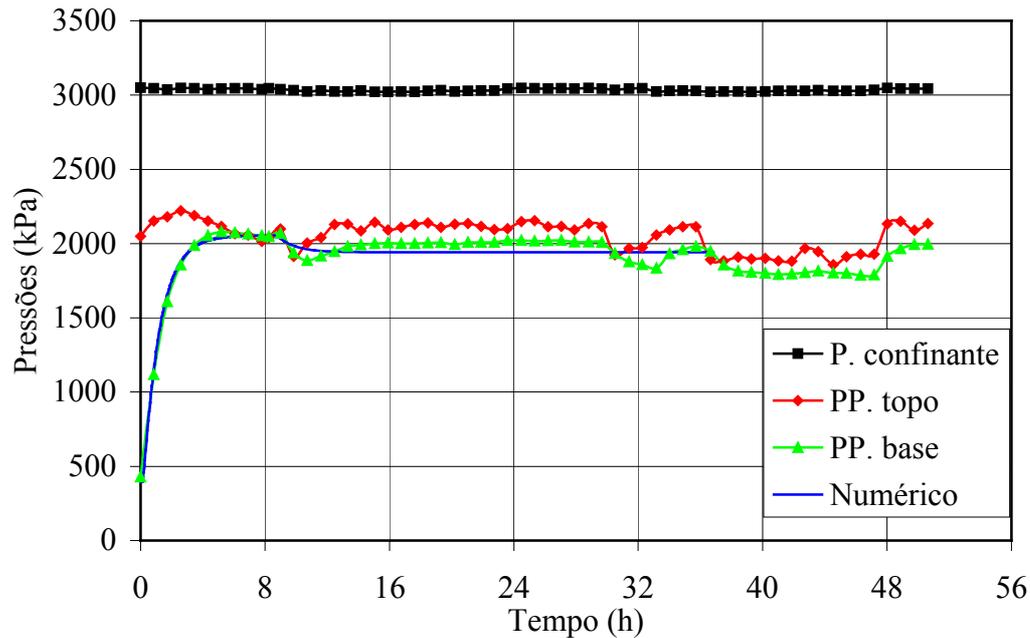


Figura 6. 28 – Fase de difusão de íons do CP15

A Figura 6. 29 apresenta a variação das pressões para o CP35 onde circulou-se solução salina a 35 % em peso de CaCl_2 desde o início da fase de difusão de pressão. O objetivo deste ensaio foi simular a condição de campo onde o fluido de perfuração entra em contato com o folhelho imediatamente após a passagem da broca.

Observa-se na Figura 6. 29 que o crescimento da pressão no reservatório inferior se deu de forma mais lenta que nos ensaios anteriores e que as pressões de topo e base não estabilizaram em um mesmo nível de pressão. Isto acontece porque o efeito de difusão de pressão e o efeito osmótico atuam simultaneamente mas em sentidos contrários, ou seja, o gradiente de pressão forçando o deslocamento de água no sentido descendente e o gradiente químico no sentido ascendente. Desta forma, somente após 48 horas de ensaio atingiu-se a estabilização, obtendo-se uma pressão osmótica de aproximadamente 1045 kPa para o folhelho ensaiado. Esta pressão osmótica é muito similar à obtida no ensaio do CP31 onde utilizou-se a mesma concentração de solução salina.

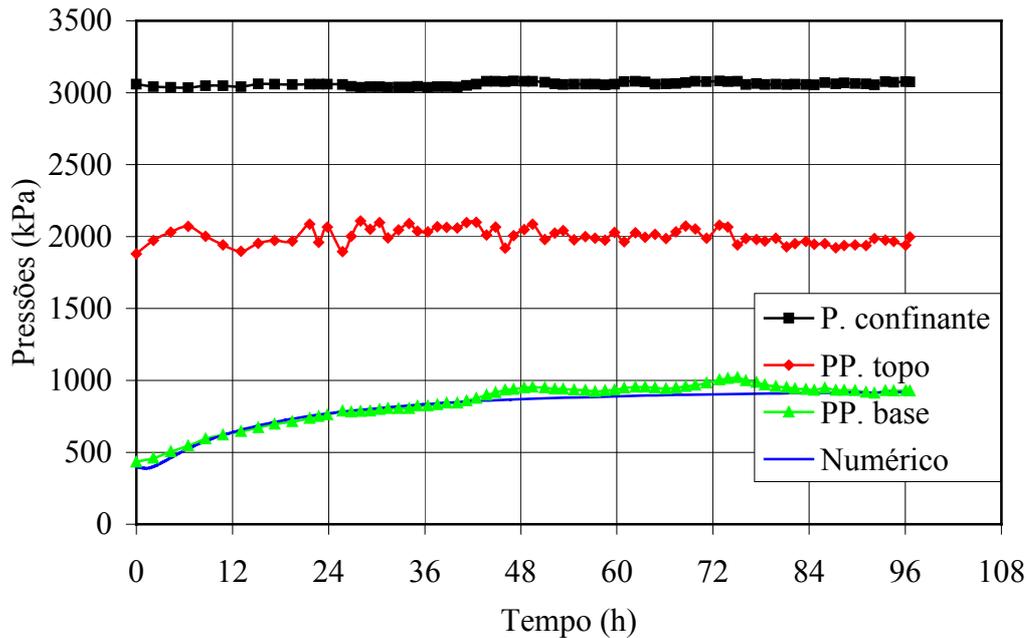


Figura 6. 29 – Fase de difusão de íons do CP35

A análise numérica apresentou um coeficiente de reflexão similar ao do CP31, entretanto, em função da baixa concentração de CaCl_2 (0,01 %) verificada no reservatório inferior, obteve-se valores menores para o coeficiente de difusão e tortuosidade.

Os ensaios no CP31 (Figura 6. 25) e CP35 (Figura 6. 29) foram realizados com metodologias diferentes mas com a mesma concentração de CaCl_2 , gerando um mesmo nível de pressão osmótica. A Figura 6. 30 apresenta um gráfico com as curvas de desenvolvimento de pressão na base para estes dois corpos de prova, onde pode-se fazer algumas observações interessantes com relação a estabilidade de poços.

Verifica-se que a fase de transmissão de pressão no CP31, realizada com água, ocorreu em 24 horas enquanto que a transmissão de pressão para o CP35 ocorreu em 48 horas, ou seja, o uso de uma solução salina retarda a invasão de fluido na formação. Neste caso específico, isto pode estar associado ao aumento da viscosidade da solução salina em relação à água.

Outra observação é que com o gradiente químico atuando simultaneamente ao gradiente hidráulico, a poropressão na base não se iguala à poropressão no topo, ou seja, a poropressão na formação é menor que a pressão do fluido de perfuração. Isto resulta num aumento de tensão efetiva na formação e

conseqüentemente uma maior resistência da mesma, deixando claro o importante papel do gradiente químico na estabilidade de poços.

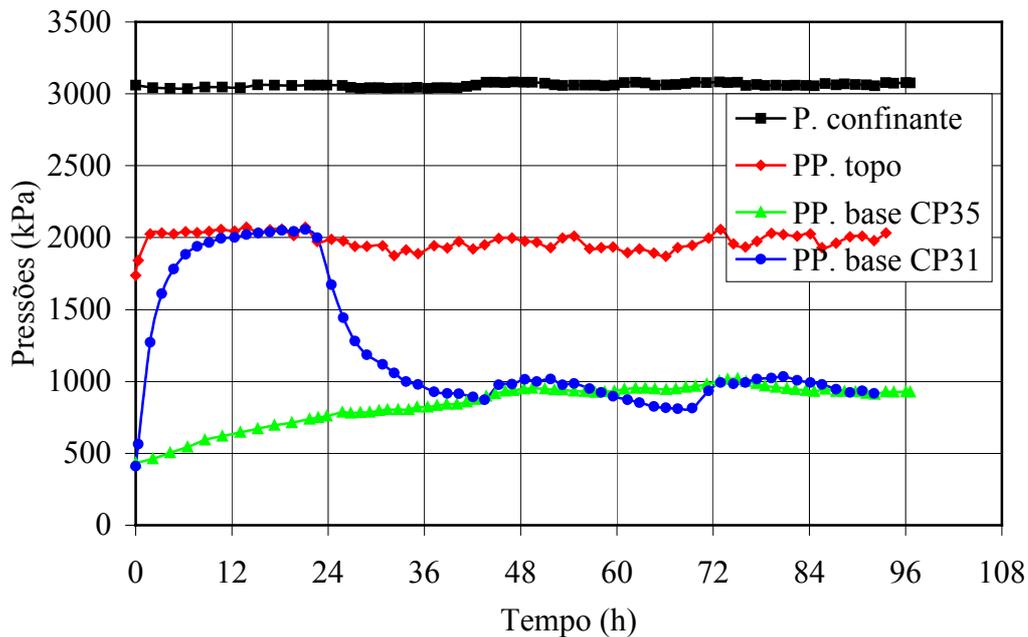


Figura 6. 30 – Desenvolvimento de pressão na base para o CP31 e CP35

A Figura 6. 31 apresenta a variação das pressões para o CP34 onde a fase de difusão de íons transcorreu por dois dias e apresentou uma pressão osmótica de aproximadamente 744 kPa para o folhelho ensaiado. Neste ensaio ocorreu algum problema com a válvula de alívio que provocou a queda de 200 kPa de pressão no topo do corpo de prova logo após o início da circulação da solução 40 % de formiato de sódio (NaCOOH). Esta variação com certeza influenciou a queda de pressão no reservatório inferior, mas o valor da pressão osmótica apresentada acima é obtida pela diferença entre as pressões de topo e base nas últimas 24 horas de ensaio.

A análise numérica apresentada na Figura 6. 31 foi realizada considerando-se a queda de 200 kPa de pressão no reservatório de topo e assumindo uma tortuosidade de 0,01. Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão e tortuosidade não são confiáveis pois não foi realizada a análise química do NaCOOH ao final do ensaio. Entretanto, obteve-se um coeficiente de reflexão (0,015) da mesma ordem de grandeza que os verificados nos ensaios com CaCl_2 .

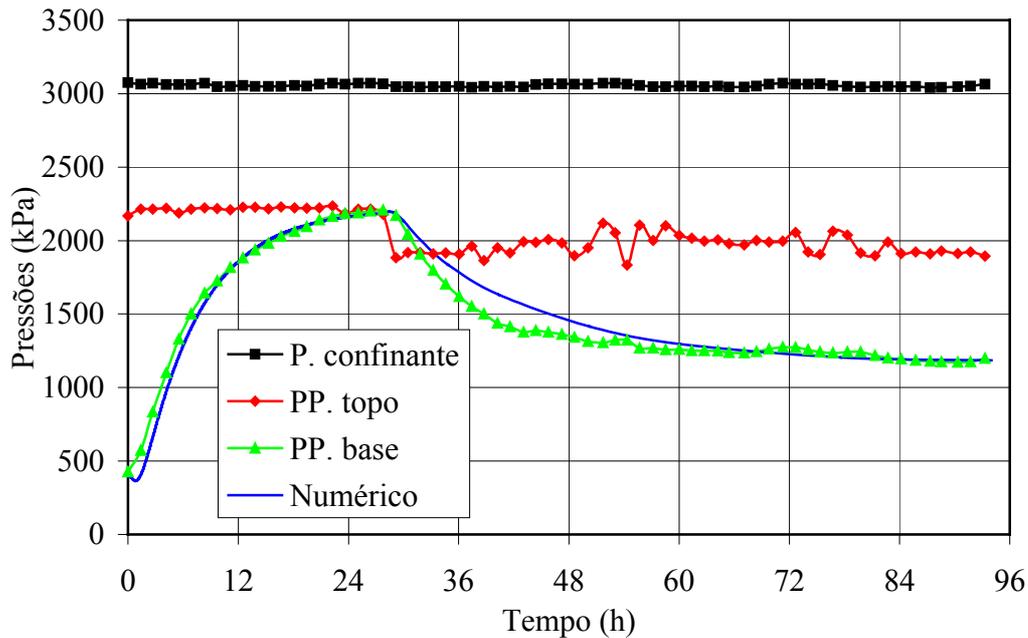


Figura 6. 31 – Fase de difusão de íons do CP34 utilizando NaCOOH

6.4.5.1.

Análise do Coeficiente de Reflexão (Eficiência de Membrana)

De forma a checar o valor do coeficiente de reflexão (α) obtido pela análise numérica, utilizou-se a mesma metodologia proposta por van Oort *et al.*, 1996; Tan *et al.*, 2002 e Ewy & Stankovich, 2002. A pressão osmótica teórica (Π) foi determinada utilizando-se a eq. 2.1 considerando a atividade do folhelo B-S igual a 0,954 e a do folhelo N igual a 0,923 (Rabe, 2003). De posse da pressão osmótica teórica e da pressão osmótica (ΔP_{osm}) observada nos ensaios, determinou-se o coeficiente de reflexão por meio da eq. 2.4.

Para o cálculo da pressão osmótica teórica é necessário determinar-se a atividade química das soluções utilizadas. Para isto, realizou-se um ensaio onde as soluções são colocadas numa câmara fechada e a umidade relativa do ar neste ambiente é determinada por meio de um termohigrômetro. A umidade relativa do ar corresponde à atividade química da solução (Chenevert, 1970). A Figura 6. 32 apresenta uma foto do aparato experimental utilizado.



Figura 6. 32 – Ensaio para obter a atividade química de soluções

A Tabela 6. 14 apresenta as atividades químicas para as soluções utilizadas (A_{fp}), a pressão osmótica teórica (Π) a pressão osmótica observada nos ensaios (ΔP_{osm}) e os coeficientes de reflexão (α) experimental e numérico. Observa-se que os valores do coeficiente de reflexão obtidos numericamente e experimentalmente são muito próximos, comprovando que o programa Fporo é confiável para obtenção deste parâmetro.

Tabela 6. 14 – Coeficiente de reflexão obtido para cada CP

CP	A_{fp}	Π (kPa)	ΔP_{osm} (kPa)	α	α (numérico)
CP30	0,7760	28382,3	450	0,0159	0,0115
CP31	0,5199	83936,6	1010	0,0120	0,0180
CP32	0,9260	4094,6	163	0,0398	0,0100
CP33	0,7760	28382,3	353	0,0124	0,0100
CP37	0,7760	28382,3	350	0,0123	0,0090
CP35	0,5199	83936,6	1045	0,0124	0,0165
CP34	0,8156	21479,1	744	0,0346	0,0150
CP15	0,7760	23874,5	111	0,0046	0,0027

A atividade química dos folhelhos aumenta com a pressão confinante e com a temperatura (Onaisi *et. al.*, 1994; Fonseca & Chenevert, 1998; Simpson &

Dearing, 2000). Desta forma, é provável a existência de uma atividade química maior para os folhelhos dentro da célula de difusão. Se isso for verdade, a diferença entre os valores do coeficiente de reflexão obtidos numericamente e experimentalmente seriam ainda menores.

6.4.6. Análises Após a Retirada do Corpo de Prova

6.4.6.1. Análise do Corpo de Prova

Finalizado o ensaio, retira-se o corpo de prova da célula de difusão e determina-se a sua umidade final cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.9. Comparando-se estes valores com a umidade inicial verifica-se que no folhelho B-S perde-se umidade após a exposição a soluções salinas, ocorrendo o contrário com o folhelho N.

Comparando-se os ensaios no folhelho B-S onde utilizou-se CaCl_2 como fluido de circulação, observa-se que quanto maior a concentração salina menor é a umidade ao final do ensaio e, portanto, maior é a desidratação verificada. Hale *et al.* (1992) apresentam resultados similares em amostras do folhelho Pierre I após exposição a diferentes concentrações de CaCl_2 . Ensaio triaxiais realizados por estes autores mostram que a redução da umidade provoca um aumento da resistência à compressão axial e um aumento do módulo de elasticidade.

Analisando o ensaio realizado no folhelho N (CP15, Figura 6.28) verifica-se que, apesar de pequena, este folhelho gera uma pressão osmótica, indicando que água foi extraída do mesmo. Isto também foi comprovado nos ensaios de imersão realizados por Rabe (2003). Entretanto, constatou-se uma umidade final superior à inicial indicando que o folhelho absorveu água durante o ensaio de difusão.

O autor acredita que este comportamento é função da utilização de água como fluido de circulação durante a etapa de difusão de pressão. Como este folhelho possui uma grande quantidade de esmectita (40 %) o mesmo absorveu, durante a fase de difusão de pressão, uma quantidade de água maior que a que foi retirada durante a fase de difusão de íons, fornecendo assim um valor maior de

umidade ao final do ensaio. Desta forma, é recomendável realizar ensaios neste tipo de material seguindo a metodologia utilizada no CP35 onde já se iniciou a fase de difusão de pressão com a solução salina.

6.4.6.2. Análise do Fluido do Reservatório Inferior

O fluido presente no reservatório inferior é coletado para realização das análises químicas, medidas de pH e condutividade. A Figura 6. 33 apresenta uma foto ilustrando o procedimento de retirada deste fluido da célula de difusão. As medidas de pH para este fluido e para a água miliq utilizada, são apresentadas na Tabela 6. 15. Observa-se em todos os casos um aumento da alcalinidade do fluido presente no reservatório inferior devido ao aumento de concentração. A condutividade também foi determinada para alguns ensaios e os valores obtidos apresentados na Tabela 6. 15.

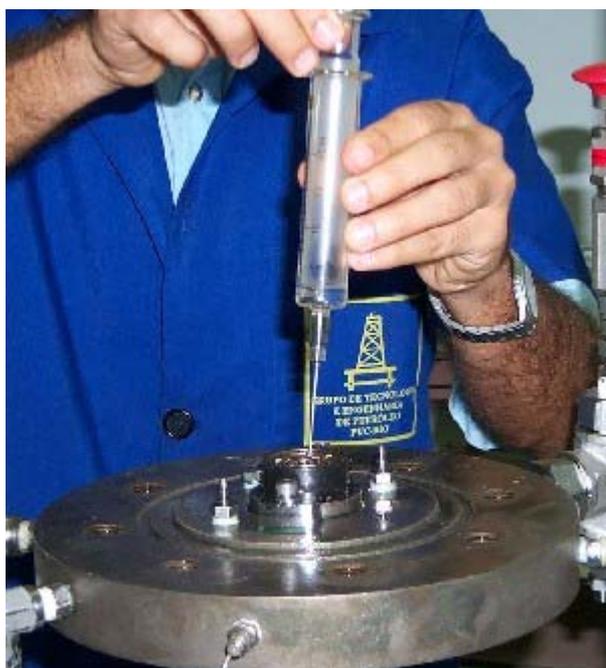


Figura 6. 33 – Retirada de fluido do reservatório inferior para análise química

Após estas medidas o fluido do reservatório inferior é então encaminhado para realização de análises químicas para determinação dos íons presentes no mesmo. A análise dos cátions é realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e a análise dos cloretos por

titulação com nitrato de prata. Os resultados das análises químicas também são apresentados na Tabela 6. 15. As porcentagens de CaCl_2 , NaCl e KCl são obtidas por análise estequiométrica considerando que exista cloro suficiente para formação de todos os compostos, o que na verdade só não é real para o CP31. Nesta tabela também é fornecida a soma dos três principais sais formados (Conc. Total). Esta concentração total é importante na avaliação do sensor de fibras ópticas, pois nem este sensor nem o condutivímetro fazem a diferenciação das concentrações de cada sal, mas sim a concentração da solução.

A presença de sódio (Na^+) e potássio (K^+) no reservatório inferior sugere a ocorrência de trocas catiônicas ao longo do ensaio e esta ocorreu em maior quantidade com o sódio visto a sua maior concentração.

Dentre os ensaios realizados, o do CP35 apresentou a menor quantidade de cálcio (Ca^{++}) e a maior concentração de sódio (Na^+). A razão para isto pode estar na mudança de metodologia utilizada para realização do ensaio, onde aplicou-se a solução salina desde o início da fase de difusão de pressão.

A maior quantidade de cloro (Cl^-) em relação ao cálcio (Ca^{++}) indica que este elemento migra a uma maior velocidade para o reservatório inferior. Este fato ocorre devido ao caráter não reativo do cloro e ao seu maior coeficiente de difusão molecular. Esta observação já foi apresentada em outros trabalhos, como em Lomba, 1998.

Tabela 6. 15 – Análise química do fluido presente no reservatório inferior

Concentração (%)	Corpos de prova									
	CP30	CP31	CP32	CP33	CP34	CP35	CP36	CP37	CP38	CP15
Ca ⁺⁺	0,0358	0,4327	0,0528	0,7101	0,1372	0,0043	0,0885	0,4845	0,0303	0,1167
Na ⁺	0,1235	0,1584	0,3543	0,6003	0,5543	0,9044	0,6180	0,4288	0,4959	0,2607
K ⁺	0,0101	0,0070	0,0149	0,0337	0,0218	0,0274	0,0221	0,0218	0,0196	0,0835
Ba ⁺⁺	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002
Sr ⁺⁺	0,0005	0,0008	0,0011	0,0024	0,0016	0,0013	0,0014	0,0022	0,0011	0,0003
Mg ⁺⁺	0,0020	0,0020	0,0045	0,0086	0,0044	0,0056	0,0044	0,0071	0,0036	0,0038
Cl ⁻	0,2644	0,5592	0,8137	2,0078	1,3683	0,9206	1,0145	1,4590	0,8068	0,8470
CaCl ₂	0,10	1,20	0,15	1,97	0,38	0,01	0,25	1,34	0,08	0,32
NaCl	0,31	0,40	0,90	1,53	1,41	2,30	1,57	1,09	1,26	0,66
KCl	0,02	0,01	0,03	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,15
Conc. Total	0,43	1,61	1,08	3,56	1,83	2,36	1,86	2,47	1,38	1,14
Condutivímetro	-	-	-	-3,50	-	2,20	2,16	2,80	-	1,80
pH	CP30	CP31	CP32	CP33	CP34	CP35	CP36	CP37	CP38	CP15
pH (fluido)	-	-	-	6,75	7,75	8,03	8,62	7,24	8,48	7,92
pH (água miliq)	-	-	-	6,57	6,14	6,42	5,54	6,00	6,00	5,54

6.5. Conclusões

Estes folhelhos apesar de serem extraídos a grandes profundidades em regiões “offshore” apresentam uma diferença de rigidez marcante. Em relação aos índices físicos verifica-se que o folhelho N apresenta uma menor densidade dos grãos e saturação inicial e uma maior porosidade e umidade natural inicial. Estas características simplesmente, já são indício de um possível comportamento diferenciado deste folhelho em relação aos ensaios de difusão.

Comparando-se a mineralogia, verifica-se que os folhelhos B-S e N apresentam alta concentração de argilominerais e capacidade de troca catiônica semelhantes. Entretanto, o folhelho B-S apresenta a caulinita (33,6 %) como argilomineral predominante enquanto que o folhelho N apresenta a esmectita (40,0 %). Analisando-se somente os argilominerais é de se esperar uma maior reatividade no folhelho N. Outra diferença básica destes folhelhos é com relação ao material cimentante, enquanto que no folhelho B-S predomina o carbonato de cálcio o folhelho N tem a sílica como cimento.

O ensaio de sorção foi realizado no folhelho B-S a uma temperatura de 24°C. Três tipos diferentes de análises foram realizadas utilizando as isotermas Linear, de Langmuir e de Freundlich. Obteve-se nestas análises valores semelhantes para o coeficiente de retardamento (ρ) que foram de 1,037, 1,03 e 1,029, respectivamente para as isotermas Linear, de Langmuir e de Freundlich. Considerando que nos ensaios na célula de difusão utiliza-se altas concentrações de CaCl_2 , é mais adequado utilizar as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Desta forma, o valor do coeficiente de retardamento para soluções de CaCl_2 na situação em que se processou o ensaio é de 1,03.

Em relação aos ensaios realizados, pode-se dizer que a metodologia de saturação do corpo de prova se mostrou adequada em função da necessidade de um tempo relativamente pequeno para realização desta etapa e também pelos valores do parâmetro de poropressão (B) obtidos. Com base nos ensaios realizados nos corpos de prova, 26, 27, 28, 29, 14, 30, 31, e 32, pode-se afirmar que um tempo mínimo de 18 horas é adequado para dissipação de poropressões e

estabilização das deformações durante a fase de adensamento para os corpos de prova utilizados nesta pesquisa.

O ensaio realizado no CP14 aplicando-se contrapressão com o GDS, mostrou novas aplicações para ensaios em folhelho utilizando o equipamento desenvolvido e também o potencial do programa Fporo na simulação de condições especiais de carregamento.

Verificou-se a eficiência do equipamento desenvolvido na realização de ensaios com soluções salinas e com óleo mineral. Os parâmetros obtidos são coerentes e encontram-se dentro de uma faixa de valores já apresentada na literatura. Os resultados do coeficiente de reflexão obtidos pelo programa Fporo coincidem perfeitamente com os valores obtidos experimentalmente e o excelente ajuste dos dados numéricos aos resultados experimentais reafirmam o potencial do programa Fporo na estimativa dos parâmetros de transporte para estes ensaios de difusão.