

**CARACTERIZAÇÃO
PETROFÍSICA DE AMOSTRAS
DE FOLHELHO DO MEMBRO
TAUÁ DA FORMAÇÃO
CANDEIAS DA BACIA DO
RECÔNCAVO**

BETINA SODRÉ DE OLIVEIRA RODRIGUES

SALVADOR – BAHIA
SETEMBRO – 2019

Caracterização petrofísica de amostras de folhelho do Membro Tauá da Formação Candeias da Bacia do Recôncavo

por

BETINA SODRÉ DE OLIVEIRA RODRIGUES

Bel. Geofísica (Universidade Federal da Bahia – 2016)

Orientador: Prof. Dr. Marcos Alberto Rodrigues Vasconcelos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos ao grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS

EM

GEOFÍSICA

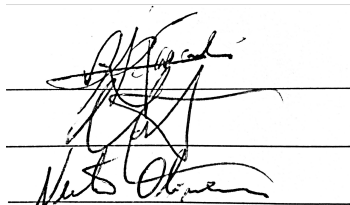
ao

Conselho Acadêmico de Ensino

da

Universidade Federal da Bahia

Comissão Examinadora

The image shows three horizontal lines representing the signature area. The first line contains a signature that appears to be 'M. A. Rodrigues Vasconcelos'. The second line contains a signature that appears to be 'G. Chaves Stael'. The third line contains a signature that appears to be 'N. Barros de Oliveira'.

Dr. Marcos Alberto Rodrigues Vasconcelos (Orientador)

Dr. Giovanni Chaves Stael

Dr. Newton Barros de Oliveira

Aprovada em 13 de setembro de 2019

A presente pesquisa foi desenvolvida no Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia da UFBA, com recursos da CAPES.

B563 Sodré de Oliveira Rodrigues, Betina,

Caracterização petrofísica de amostras de folhelho do Membro Tauá da Formação Candeias da Bacia do Recôncavo / Betina Sodré de Oliveira Rodrigues. — Salvador, 2019.

116 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Alberto Rodrigues Vasconcelos
Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Geofísica. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, 2019.

1. Bacia do Recôncavo. 2. Membro Tauá 3. Shale gas 4. Caracterização petrofísica

530.3(134.3)(081)

*"Por vezes sentimos que aquilo que
fazemos não é senão uma gota de
água no mar. Mas o mar seria
menor se lhe faltasse uma gota."
Madre Teresa de Calcutá*

Resumo

Nas últimas décadas, a indústria petrolífera começou a mudar o foco de reservatórios convencionais para reservatórios não convencionais, sendo o *shale gas* um dos mais notáveis recursos devido ao seu enorme potencial. Essa tendência mundial também se estende ao Brasil, onde, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), há indícios da existência deste reservatório em várias bacias brasileiras, incluindo a do Recôncavo, alvo deste estudo. Como tal reservatório constitui-se essencialmente de folhelho - uma rocha clástica complexa em relação à distribuição de porosidade, permeabilidade e mineralogia - caracterizá-lo petrofisicamente aplicando métodos laboratoriais se faz necessário para entender o potencial da rocha para geração e armazenamento. Os métodos explorados ao longo deste trabalho são: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Porosidade e Permeabilidade a gás, Difratometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS). A aplicação da RMN aqui é voltada para a tipagem de fluidos e população de prótons contidos na rocha através de gráficos e mapas em uni e bidimensionais. A porosidade e permeabilidade a gás quantificaram essas duas grandezas nas amostras, visto que essas propriedades do meio poroso as mais importantes tratando-se de caracterização de reservatório. A DRX é usada para desvendar a composição mineralógica em termos qualitativos verificando a presença e os tipos de argilominerais, bem como outros constituintes. Já com a FRX, obtém-se, em percentuais, os óxidos predominantes e permite a averiguação de características de origem e condições de deposição da rocha através de índices e gráficos. A MEV é utilizada para visualizar a estrutura do folhelho e possível identificação de poros, fraturas e minerais. Por último, a EDS auxilia a esclarecer a composição elementar e também a figurar a distribuição dos elementos com mapas de camadas. Todos estes métodos são ferramentas poderosas na obtenção de resultados significativos para a compreensão das amostras analisadas neste trabalho. Os resultados se integram e se complementam entre si e também com a literatura, fornecendo uma visão abrangente sobre o Membro Tauá e ajudando a compreender a natureza e o potencial de armazenamento dessa rocha juntamente as possíveis implicações de operações nesse folhelho dada sua composição mineralógica.

Abstract

In recent decades, the oil industry has begun to shift the focus from conventional reservoirs to unconventional reservoirs, being the shale gas is one of the most remarkable resources because of its enormous potential. The world trend also extends to Brazil, where, according to the National Petroleum, Natural Gas and Biofuel Agency (ANP), there is evidence of the existence of this reservoir in several Brazilian basins, including the Recôncavo - target of this study. As such a reservoir is essentially comprised of shale - a complex clastic rock in relation to the distribution of porosity, permeability and mineralogy - its petrophysical characterization is fundamental in order to understand the rock potential. The methods explored throughout this work are: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gas Porosity and Permeability, X-Ray Diffractometry (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). The application of NMR here is focused on fluid and proton population typing contained in the rock through uni and two-dimensional maps. The gas porosity and permeability quantified these two quantities in the samples, since these properties of the porous medium are the of the most important regarding reservoir characterization. XRD is used to unveil the mineralogical composition in qualitative terms by checking the presence and types of clay minerals as well as other constituents. With XRF, the predominant oxides are obtained in percentages and, it allows the investigation of the characteristics of origin and conditions of deposition of the rock through indexes and graphs. SEM is used to visualize shale structure and possible identification of pores, fractures and, minerals. Finally, the X-ray Dispersive Energy Spectroscopy helps to clarify the elemental composition and also to figure out the distribution of the elements with layer maps. All these methods are powerful tools in obtaining significant results to understand the samples analyzed in this work. The outcomes integrate and complement each other and with the literature, providing a comprehensive view of the Tauá Member and helping to understand the nature and storage potential of this rock along with the possible implications of operations on this shale given its mineralogical composition.

Índice

Resumo	4
Abstract	5
Índice	6
Índice de Tabelas	9
Índice de Figuras	10
Introdução	16
1 O Folhelho	18
1.1 Características	18
1.1.1 Granulometria	18
1.1.2 Forma	19
1.1.3 Textura	19
1.1.4 Composição	19
1.1.5 Cor	20
1.1.6 Porosidade	20
1.1.7 Permeabilidade	21
1.2 Gás de folhelho - <i>Shale Gas</i>	21
1.2.1 Geração e características	23
1.2.2 Perspectivas no Brasil e no mundo	25
2 Bacia do Recôncavo	26
2.1 Estratigrafia	27
2.1.1 Embasamento	27
2.1.2 Superssequência Paleozóica	28
2.1.3 Superssequência Pré-rifte	28
2.1.4 Superssequência Rifte	28

2.1.5	Superssequência Pós-rifte	29
2.2	O Membro Tauá da Formação Candeias	29
3	Embasamento teórico dos métodos utilizados	31
3.1	Ressonância Magnética Nuclear- RMN	31
3.1.1	Fundamentação Teórica	31
3.1.2	Mecanismo de relaxação RMN de fluido em poros	38
3.1.3	Aplicações	42
3.2	Difratometria de Raios X	44
3.2.1	Propriedades e produção dos Raios X	44
3.2.2	O fenômeno da difração dos Raios X	45
3.2.3	O Difratômetro de Raios X	48
3.3	A Espectrometria de Fluorescência de Raios X - FRX	49
3.3.1	Princípios da Fluorescência de Raios X	50
3.3.2	O espectrômetro de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios X - EDX	52
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	52
3.4.1	Princípio de funcionamento	53
3.4.2	Interações elétron - amostra	54
3.4.3	Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura	55
3.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS	56
4	Materiais e Métodos	57
4.1	Aquisição e tratamento das amostras	57
4.2	Ressonância Magnética Nuclear	60
4.2.1	Limpeza e saturação	62
4.3	Porosidade e Permeabilidade	62
4.4	Difratometria de Raios X	64
4.4.1	Estudo aprofundado	65
4.5	Fluorescência de Raios X	65
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	67
5	Resultados e Interpretações	69
5.1	Análise em Ressonância Magnética Nuclear	69
5.2	Porosidade e Permeabilidade	73
5.3	Difratometria de Raios X	75
5.3.1	Estudo aprofundado	77
5.4	Fluorescência de Raios X	79

5.4.1	Índices	81
5.4.2	Diagramas de classificação	81
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	84
5.5.1	EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X	85
5.6	Membro Tauá vs. Membro Gomo	88
6	Conclusões	92
	Referências Bibliográficas	96
	Agradecimentos	102
7	Apêndice	104

Índice de Tabelas

4.1	Tabela com os valores médios das massas e dimensões (comprimento e diâmetro) das amostras de folhelho.	61
4.2	Parâmetros utilizados no equipamento de Ressonância Magnética para medição de $T_1 - T_2$ das 15 amostras de folhelho do Membro Tauá.	62
4.3	Médias da massa e dimensões das amostras TA06 a TA13 depois de redimensionadas para se adequar ao <i>core holder</i> do porosímetro e permeâmetro.	63
5.1	Porosidades obtidas com o método da Ressonância Magnética Nuclear.	70
5.2	Médias do volume de grãos e densidade dos grãos das amostras TA06 a TA13.	74
5.3	Médias do volume de poros, porosidade e permeabilidade das amostras TA06 a TA13.	74
5.4	Avaliação qualitativa das fases contidas nas amostras TA06 a TA13.	76
5.5	Avaliação quantitativa da análise química dos folhelhos.	80
5.6	Razões utilizadas como indicador da composição dos sedimentos.	81
5.7	Espectro EDS de composição da amostra TA07.	86
5.8	Espectro EDS de composição da amostra TA08.	87
5.9	Análise de FRX para amostra do Mb. Gomo.	89
5.10	Espectro EDS de composição amostra do Mb. Gomo referente ao mapa de camadas.	91
7.1	Espectro EDS de composição da amostra TA06.	109
7.2	Espectro EDS de composição da amostra TA09.	109
7.3	Espectro EDS de composição da amostra TA10.	110
7.4	Espectro EDS de composição da amostra TA11.	110
7.5	Espectro EDS de composição da amostra TA13.	111

Índice de Figuras

1.1	Ilustração de uma perfuração horizontal e fraturamento hidráulico (modificada de Gao e You, 2017)	22
1.2	Representação esquemáticas dos componentes que constituem um folhelho gasoso (modificada de Mehana e El-Monier, 2016).	23
1.3	Ilustração mostrando diversos tipos de reservatórios não convencionais (modificado de Scotchman, 2016).	24
2.1	Localização limítrofe e arcabouço estrutural da Bacia do Recôncavo (Milhomem et al., 2003).	26
2.2	Seção geológica esquemática da Bacia do Recôncavo (UFBA/ANP, 2008). . .	27
2.3	Carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo com destaque em vermelho para o Membro Tauá da Formação Candeias (modificado de Silva et al. (2007)) .	30
3.1	Dado um campo magnético (esquerda), a frequência de precessão do núcleo depende da razão giromagnética do núcleo e da força do campo externo. O alinhamento do eixo de precessão do núcleo em relação à direção do campo externo (direita) determina o estado de energia do núcleo (modificado de Coates et al., 1999).	33
3.2	Quando vários prótons estão em precessão devido à presença de um campo magnético externo, uma magnetização líquida aparecerá (modificada de Coates et al., 1999).	33
3.3	Para uma interação efetiva com os prótons (esquerda), o campo magnético externo oscilante \mathbf{B}_1 deve ter uma componente perpendicular a \mathbf{B}_0 e deve ter a frequência f igual à frequência de Lamor dos prótons sob o campo estático. À direita, os prótons absorvem energia do campo oscilatório e mudam para o estado de energia mais elevado. Assim ocorre a ressonância magnética nuclear (modificado de Coates et al., 1999).	35
3.4	O ângulo de inclinação θ depende da força de \mathbf{B}_1 e do tempo τ durante o qual o campo é aplicado (modificado de Coates et al., 1999).	36

3.5	Sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gil (CPMG). Para gerar um <i>spin echo</i> , um pulso de 90° é aplicado. Quando esse pulso cessa, a defasagem começa, então no tempo $\frac{TE}{2}$ um pulso de 180° é aplicado para refasear os núcleos. A cada tempo outro pulso de 180° é aplicado. O envelope do eco decresce exponencialmente com a constante de tempo T_2 (modificada de Schön, 2011).	37
3.6	A polarização T_1 e o decaimento T_2 de uma sequência CPMG, com a definição dos dois parâmetros de aquisição T_W (tempo de espera) e T_R (tempo de repetição do experimento) (modificado de Schön, 2011).	37
3.7	Tempo aproximado de resposta de relaxação dos diversos tipos de fluidos que uma formação ou amostra pode conter (modificado de Appel, 2004).	39
3.8	Princípio do processamento de dados de RMN. Os dados são medidos no domínio do tempo e através de um processo de inversão que fragmenta os dados em contribuições individuais de relaxação, dividindo-as, geralmente, em três diferentes regiões, separadas na figura por cortes (modificada de Schön, 2011).	41
3.9	Efeito da presença de óleo da distribuição de T_2 . Para os poros preenchidos com salmoura, a distribuição do T_2 geralmente reflete a distribuição de tamanho de poros (esquerda). Quando óleo preenche o espaço poroso, o comportamento do espectro de relaxação transversal é determinado pela composição e viscosidade dos óleos (centro). A mistura de óleo (e outros hidrocarbonetos) e água resulta em uma combinação baseada no tamanho dos poros e propriedades dos fluidos (direita) (modificado Akkurt et al., 2009).	42
3.10	Tipagem de fluido ou população de prótons utilizando mapas 2D T_1 vs T_2 propostos por Fleury e Romero-Sarmiento (modificado de Mehana e El-monier, 2016).	44
3.11	A produção de Raios X a nível atômico (Bleicher e Sasaki, 2000).	45
3.12	Representação da Lei de Bragg em duas dimensões. Fonte: Stoa - USP.	46
3.13	Difratograma do NaCl (Bleicher e Sasaki, 2000)	47
3.14	Rede cristalina e célula unitária em destaque no canto inferior esquerdo (Cullity, 1978).	48
3.15	Célula unitária (Cullity, 1978).	48
3.16	Representação da geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de Raios X (Ratkovski, 2015).	49
3.17	Um elétron da Camada K é ejetado do átomo através da excitação por um Raio X primário proveniente de uma fonte, criando uma vacância (modificado de AMPTEK, 2015).	51

3.18	Um elétron das camadas L ou M salta para preencher o vazio. No processo, ele emite Raio X característico único para esse elemento (modificado de AMPTEK, 2015).	51
3.19	A energia de excitação do interior do átomo é transferida para um dos elétrons exteriores, ejetando-o do átomo (modificado de AMPTEK, 2015).	52
3.20	Esquema mostrando o funcionamento e posicionamento de cada elemento no XRF (modificado de Bruker, 2013).	53
3.21	Interação entre o volume da amostra e o feixe de elétrons durante a Microscopia Eletrônica de Varredura com os diversos sinais produzidos (modificado de Lu, 2016)	55
3.22	Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: LFF - USP.	56
4.1	Afloramento do Mb. Tauá da Fm. Candeias às margens da BR-101 na cidade de Alagoinhas - BA. Nesta mesma figura é visto o contato entre o topo da Formação Água Grande e o Membro Tauá.	57
4.2	Furadeira de bancada com serra copo (amarela) acoplada para perfurar o folhelho.	58
4.3	Serra copo diamantada - segunda serra adotada - acoplada à furadeira convencional.	59
4.4	Testemunhos do Mb. Tauá com diferentes diâmetros e tamanhos de comprimento.	59
4.5	a) Amostra TA07 vista da perspectiva de seu comprimento. b) Amostra TA07 vista da perspectiva do seu diâmetro.	60
4.6	MARAN Ultra 2MHz - Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear - Equipamento do Observatório Nacional.	60
4.7	Centralização da amostra já envolvida em plástico e pronta para ser posta no espectrômetro.	61
4.8	<i>ULTRA PORE 300</i> à esquerda e <i>ULTRA PERM 500</i> à direita. Equipamentos dotados de porta-amostras que operam até a pressão de 10.000psi.	63
4.9	Câmara - matrix cup - utilizada para as medições de densidade e volume de grãos.	64
4.10	Visão aproximada do Difratômetro de Raios X (<i>Rigaku</i>).	64
4.11	a) Amostra pronta para ser macerada em recipiente próprio. b) Peneiras utilizadas para selecionar apenas as partículas de tamanho igual inferior ao da malha de 270 <i>mesh</i>	65
4.12	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo <i>S2 RANGER</i> da <i>Bruker</i>	66

4.13	Pastilha feita a partir de uma seção transversal da amostra TA07 juntamente com ácido esteárico puro para satisfazer o diâmetro adequado do equipamento de Fluorescência de Raios X.	66
4.14	Amostras cortadas nas especificações exigidas do Microscópio de Varredura Eletrônica.	67
4.15	Metalizador <i>Q150R ES</i> da <i>Quorum</i>	67
4.16	Microscópio eletrônico de varredura, modelo <i>VEGA 3 LMU</i> da <i>TESCAN</i> . . .	68
5.1	Distribuição do tempo de relaxação transversal (T_2) para as 15 amostras. Os picos coincidem em aproximadamente $T_2 = 1\text{ms}$. Poros pequenos são esperados.	69
5.2	Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA01 a TA06. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1\text{ms}$	71
5.3	Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA07 a TA12. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1\text{ms}$	72
5.4	Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA13 a TA15. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1\text{ms}$	73
5.5	Difratograma da amostra TA06, mostrando os picos dos principais minerais indicados pelas respectivas letras iniciais de seu nome.	75
5.6	Difratograma da amostra TA07, mostrando os picos dos principais minerais indicados pelas respectivas letras iniciais de seu nome.	75
5.7	Difratograma da amostra TA12, mostrando os picos dos principais minerais a partir das letras iniciais de seus nomes	75
5.8	Difratogramas das amostras TA06, TA07, TA12 e TA15 onde os picos dos principais minerais estão marcados com as letras iniciais de seus nomes. . . .	78
5.9	Matriz de correlação entre os difratogramas das amostras do Mb. Tauá e da amostra do Mb. Gomo.	79
5.10	Classificação geoquímica das amostras de acordo com o diagrama de Herron (1988). A composição das amostras mostra que todas caem no campo dos folhelhos.	82
5.11	Diagrama de Amajor (1987) para classificar origem dos sedimentos que compõe as amostras analisadas. De acordo com o gráfico, grande parte das amostras são provenientes de rochas de composição intermediária.	82
5.12	Diagrama de paleoclima das amostras estudadas. De acordo com o gráfico, as amostras foram depositadas em clima árido a semi-árido (Stuttner, 1986). . .	83
5.13	Diagrama do cenário tectônico para as amostras do Membro Tauá. Roser e Korsch (1986).	83

5.14	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA07. Magnitude de 3.000 vezes.	84
5.15	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA08. Magnitude de 3.000 vezes.	84
5.16	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA09. Magnitude de 3.000 vezes. Destaque para o grão angulo no canto inferior direito da figura, o que pode estar relacionado à baixa maturidade destes sedimentos.	85
5.17	Espectro EDS da amostra TA07	86
5.18	Espectro EDS da amostra TA08	86
5.19	Mapa em camadas mostrando a distribuição elementar da área selecionada da amostra TA08.	88
5.20	Afloramento do Mb. Gomo da Fm. Candeias ao longo da BR-324. Talhadeira usada como escala	89
5.21	Análise em DRX para a amostra Gomo, mostrando os picos dos principais minerais representados pelas letras iniciais dos seus nomes.	89
5.22	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra do Membro Gomo.	90
5.23	Mapa em camadas da amostra do Membro Gomo.	90
5.24	Espectro EDS referente à composição a partir do mapa de camadas da amostra Gomo.	91
7.1	Difratograma da amostra TA08.	104
7.2	Difratograma da amostra TA09.	104
7.3	Difratograma da amostra TA10.	105
7.4	Difratograma da amostra TA11.	105
7.5	Difratograma da amostra TA13.	105
7.6	Difratogramas das amostras TA08, TA09, TA10, TA11, TA13 e TA14.	106
7.7	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA06. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.	107
7.8	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA10. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.	107

7.9	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA11. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.	108
7.10	Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA13. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.	108
7.11	Espectro EDS da amostra TA06	109
7.12	Espectro EDS da amostra TA09	109
7.13	Espectro EDS da amostra TA10	110
7.14	Espectro EDS da amostra TA11	110
7.15	Espectro EDS da amostra TA13	111

Introdução

Reservatórios convencionais de hidrocarbonetos ocorrem, habitualmente, em arenitos e carbonatos cujas porosidade e permeabilidade são consideradas altas. Por outro lado, os reservatórios não-convencionais são descritos como acumulações de hidrocarbonetos que podem ocorrer em rochas sedimentares de granulometria fina e rica em matéria orgânica de baixas porosidade e permeabilidade como é o caso do *shale gas*, também conhecido como gás de xisto, ou mais corretamente gás de folhelho. O *shale gas*, que é predominantemente metano, como posto por Tiab e Donaldson (2016), é extraído da rocha geradora na qual o gás é originado a partir da decomposição da matéria orgânica *in situ*.

Sua produção exerce um crescente papel no fornecimento de energia atualmente, seja por causa do decréscimo de novas descobertas de reservatórios convencionais ou por causa de suas enormes e pouco exploradas reservas. Contudo, os reservatórios de gás de folhelho são assinalados por uma intrincada estrutura porosa com diferentes tamanhos, distribuições, formatos e curvaturas o que exerce um grande impacto no armazenamento do gás (Huang e Zhao, 2017). Ademais, a ocorrência do gás é complexa, sendo encontrado parcialmente livre na matriz e no querogênio, parcialmente adsorvido na superfície dos poros e no querogênio e uma pequena porção dissolvida nos fluidos do folhelho (Sondergeld et al., 2010).

A Bacia do Recôncavo se localiza no estado da Bahia e possui cerca de 11.500 km^2 de área e orientação geral NW-SE. Sendo a primeira bacia brasileira a ser explorada, sua produção começou por volta da década de 40 e, de acordo com Bastos (2017), é uma bacia considerada madura com relação ao nível de conhecimento e exploração, contando com dados gravimétricos e magnetométricos, dados sísmicos 2D e 3D, além de 6.725 poços (dados de maio de 2017), dos quais 1.263 são exploratórios.

Nessa bacia sedimentar, o Membro Gomo - depositado em regime de lagos profundos (Gaglianone e Trindade, 1988) durante a fase rifte - da Formação Candeias, é considerado o principal gerador. Contudo, antes do Gomo, ainda no princípio da fase rifte, outro Membro foi depositado: o Membro Tauá. Esse último membro, foi depositado também em ambiente lacustre, porém raso. Como o Mb. Tauá é controverso em relação à geração, decidiu-se estudá-lo mais

aprofundadamente e caracterizá-lo petrofisicamente neste trabalho, de maneira a investigar seu potencial para *shale gas*.

A fim de caracterizar o Mb. Tauá da Formação Candeias, blocos do seu afloramento ao longo da BR-101 próximo à cidade de Alagoinhas-BA foram retirados e levados a uma oficina, onde com as ferramentas apropriadas, um total de quinze amostras foram manufaturadas. E, para investigá-las, experimentos com os métodos da Ressonância Magnética Nuclear, Porosidade e Permeabilidade a gás, Difractometria de Raios X, Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X foram usados para descrevê-las qualitativamente e semi-quantitativamente e quantitativamente.

O método da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é utilizado recorrentemente pela indústria em poços e em escala laboratorial, sendo inicialmente empregado em reservatórios convencionais, foi também estendido para reservatórios não convencionais para cálculo de porosidade sem efeito da matriz (Coates et al., 1999), diferenciação de fluido livre e adsorvido (Gips et al., 2014) e para estimar permeabilidade (Valori et al., 2017). Além das aplicações em uma dimensão, o advento dos mapas 2D (Song et al., 2002), permitiu a diferenciação das populações de prótons com mapas diagnósticos para gás de folhelho (Fleury e Romero-Sarmiento, 2016). Ambas as abordagens, 1D e 2D, são aqui empregadas.

Como a porosidade e a permeabilidade são fatores fundamentais a serem levados em conta no estudo de um reservatório não convencional, onde a necessidade de criar caminhos artificiais para escoamento dos fluidos é uma realidade, mediu-se ambas a gás.

Neste trabalho, os métodos da Difractometria de Raios X e Fluorescência de Raios X foram utilizados com o intuito de desvendar a composição média dos folhelhos qualitativa e quantitativamente e estudar o contexto tectônico e paleoclimático que deu origem a rocha através de porcentagens, razões e diagramas, a exemplo dos trabalhos de Herron (1988), Amajor (1987) e Roser e Korsch (1986).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), juntamente com o EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X foram as últimos experimentos a serem executados e produziram resultados qualitativos e quantitativos através de imagens, gráficos, mapas e tabelas que possibilitaram comparação com dados adquiridos, dados da literatura de forma que se tenha elementos para interpretar os resultados obtidos.

1

O Folhelho

Em "*Clay, Silt, Sand, Shales*" (Argila, Silte, Areia, Folhelhos, em português) de 1990, o guia da Schlumberger por Oberto Serra traz a definição de folhelhos abordada pelo Glossário de Geologia (1980): “folhelho é uma rocha sedimentar clástica de granulação fina, formada pela consolidação de argila, silte ou lama. É caracterizado pela estrutura finamente laminada (lâminas de 0,1 – 0,4mm de espessura) ou fissilidade que é aproximadamente paralela ao acamamento... É composto ‘por um conteúdo de minerais de argila e quartzo apreciáveis’... Normalmente contém pelo menos 50% de silte, com 35% de ‘fração de argila ou mica fina’ e ‘15% de materiais químicos ou autigênicos’”.

Folhelhos são as rochas sedimentares mais comuns da crosta terrestre, duas vezes mais abundantes que arenitos e conglomerados combinados, e sua origem se dá devido a processos de litificação e diagênese. De acordo com Haldar e Tisljar (2014) os componentes essenciais desta rocha são os minerais de argila, quartzo, quantidades significantes de feldspato e quantidades significantes de carbonato. A fração de minerais de argila, quartzo, feldspato e muscovita é um importante fator no grau de litificação e laminação dos folhelhos.

1.1 Características

1.1.1 Granulometria

Sabendo que o folhelho é composto de uma quantidade apreciável de argila, silte e por vezes areia, discutir a textura dos grãos é imprescindível. Texturalmente a argila é definida como todo material menor que 0,004mm; o silte varia de 0,004mm a 0,063mm; areia varia entre

0,063mm a 2mm (Boggs, 2009).

1.1.2 Forma

O formato das pequenas partículas que compõe os folhelhos, ao contrário do formato das partículas do tamanho de areais ou maiores, são pouco modificadas pela erosão e transporte. Portanto, os formatos das partículas de silte fino e argila em folhelhos refletem principalmente o formato original das partículas detritais não modificadas pelo transporte, ou o formato dos minerais gerados durante a diagênese. Assim, a maioria das partículas do folhelho são angulares e, especialmente as micas e minerais de argila têm baixa esfericidade.

1.1.3 Textura

Porque os folhelhos contêm altas concentrações de minerais de argila que têm formato de lâminas, essas rochas podem exibir texturas resultantes da orientação preferencial dos minerais de argila laminados. A textura do folhelho é definida como a orientação e arranjo ou distribuição espacial das partículas sólidas (em sedimentos finos) e as relações entre partículas (Bennett et al., 1991).

O tipo de orientação que produz fissilidade em folhelhos é de particular interesse. A fissilidade é retratada como a propriedade que possuída por algumas rochas de dividir-se facilmente ao longo de superfícies paralelas aproximadamente planares. Potter et al. (1980) usaram este termo para indicar partição que ocorre ao longo da laminação ou acamamento.

1.1.4 Composição

Minerais de argilas, micas finas, quartzo e feldspato são os componentes mais comuns e abundantes nos folhelhos. Uma variedade de outros minerais pode ocorrer nessas rochas em menor percentagem, incluindo óxidos de ferro, carbonatos, sulfatos, bem como matéria orgânica.

Yaalon (1962) compilou 10.000 análises de folhelhos e chegou a uma composição média do folhelho que consiste de 59% de minerais de argila, predominantemente ilita; 20% de quartzo e/ou chert; 8% de feldspato; 7% de carbonato; 3% de óxidos de ferro; 1% de matéria orgânico e 2% outros. Boggs (2009) traz uma compilação de valores médios obtidos por O'Brien e Slatt (1990) em que essa composição média consiste de 15 – 54% de quartzo, 1 – 15% de feldspato e 17 – 57% de minerais de argila. As abundâncias de calcita, óxidos de ferro e outros minerais secundários foram relativamente baixas.

1.1.5 Cor

Uma variedade de cores pode se apresentar em folhelhos, indo desde o vermelho, marrom, amarelo, verde, cinza claro até o preto. Essas cores aparentemente são função da matéria orgânica e do estado de oxidação do ferro na rocha. A progressão de cores do cinza claro ao preto correlaciona-se com a quantidade de matéria orgânica, enquanto que variações na cor do vermelho ao cinza esverdeado estão relacionadas ao decréscimo em óxidos de ferro. Por outro lado, de acordo com Boggs (2009) já foi mostrado em alguns estudos que há menos ferro em folhelhos esverdeados e acinzentados que nos avermelhados e que o estado de oxidação do ferro é controlado pela quantidade de matéria orgânica nos sedimentos. Logo, folhelhos verdes e cinzas possuem mais matéria orgânica do que aqueles que são vermelhos ou amarelos.

1.1.6 Porosidade

Porosidade é uma propriedade fundamental das rochas: ela descreve o potencial de armazenamento de fluidos e influencia a maioria das propriedades físicas das rochas. Pode ser definida como o espaço vazio em um volume rochoso, a fração não sólida da rocha, incluindo poros, fraturas, vazios etc.

Matematicamente é um ente sem dimensão e pode ser dado também em percentagem. A porosidade total pode ser calculada como mostrada a seguir:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_t - V_m}{V_t} \quad (1.1)$$

Onde V_t é o volume total da amostra, V_p é o volume de poros e V_m é o volume da matriz ou sólidos.

A porosidade total inclui todos os vazios presentes na rocha, mas Schön (2011) trata ainda de mais dois tipos da porosidade efetiva, que é a fração do volume total ocupado pelos poros interconectados.

Vários processos geológicos contribuem para a porosidade de uma rocha. Em função deles, ela pode ser rotulada como:

- Primária: quando gerada pelo próprio processo de formação da rocha (sedimentação, cristalização magmática e metamorfismo); e
- Secundária: quando gerada por processos posteriores à formação da rocha (faturamento tectônico, dissolução química etc).

Em sedimentos clásticos, fatores pré-diagenéticos controlam a porosidade primária da rocha: tamanho do grão, distribuição do tamanho do grão, empacotamento e formato da partícula (Schön, 2011).

Devido à dominância de minerais de argila planares, laminados ou aciculares, a porosidade inicial de sedimentos argilosos é consideravelmente maior do que a de arenais. Argilas recentes do fundo oceânico e do fundo de lagos podem ter porosidades tão altas quanto 70 – 90%, correspondendo a um conteúdo de água de 50 – 80% (Singer e Müller, 1979). A compactação durante o soterramento diminui, contudo, severamente a porosidade das lamelas. Segundo Magara (1980), a porosidade do folhelho diminui com o aumento da profundidade; e a taxa de decréscimo é rápida inicialmente e lenta a maiores profundidades. Esses valores podem ser reduzidos para menos de 20% a profundidades de 1 – 3km, entretanto, alguma porosidade (5 – 10%) pode persistir à 6 km ou mais. A perda de porosidade por compactação é acompanhada pela expulsão da água dos poros e afinamento das camadas.

1.1.7 Permeabilidade

A condutividade hidráulica ou permeabilidade de uma rocha K , segundo Lima (2014), é um parâmetro dinâmico que reflete sua habilidade de transportar um fluido interior, sob condição de completa saturação. Ele depende da porosidade efetiva, da estrutura interna do espaço poroso e de propriedades físicas do fluido de saturação. A unidade de permeabilidade é o Darcy, e $1D = 9,87 \times 10^9 \text{cm}^2$.

Best e Katsube (1995) e Schön (2011) afirmam que folhelhos geralmente exibem uma distribuição de tamanho de poros unimodal e têm alguns dos valores mais baixos de permeabilidade ($10^{-22} - 10^{-18} \text{m}^2$ ou $10^{-7} - 10^{-3} \text{mD}$). Os autores ainda acrescentam que a permeabilidade dessa rocha decresce exponencialmente como uma função da pressão.

Em função de sua natureza intrincada, Sakhaee-Pour e Bryant (2012) afirmam que a permeabilidade dos folhelhos ainda não foi completamente desvendada por causa das complexidades envolvidas em modelar fluxos através de poros em nanoescala.

1.2 Gás de folhelho - *Shale Gas*

O gás natural tem, recentemente, emergido como uma potencial fonte de energia a nível global (Bilgen e Sarikaya, 2016), e é conjecturado que sua necessidade irá aumentar devido a sua gama de aplicações, tecnologias bem conhecidas de produção e seu apelo ambiental como uma fonte de energia mais limpa quando comparada ao óleo e ao carvão, emitindo, de

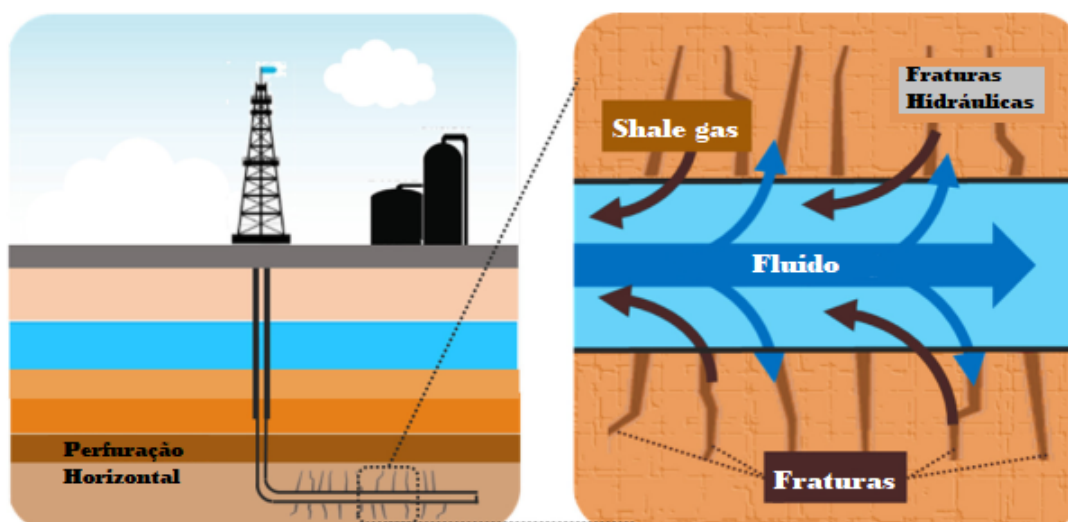


Figura (1.1) Ilustração de uma perfuração horizontal e fraturamento hidráulico (modificada de Gao e You, 2017)

acordo com Li et al. (2016), menos gases estufa.

Reservatórios de gás natural são caracteristicamente divididos em duas categorias: convencional e não convencional (Speight, 2013). Reservatórios convencionais de óleo e gás ocorrem em arenitos e carbonatos permoporosos. Em contraste, reservatórios não convencionais são descritos como acumulações de hidrocarboneto que ocorrem em rocha sedimentares de granulometria fina, ricas em matéria orgânica, usualmente folhelhos (Tiab e Donaldson, 2016). A porosidade de tais reservatórios não convencionais, neste caso, o *shale gas*, comumente varia de 4 a 6%, ao passo que sua permeabilidade está em um intervalo de 10^{-3} a 10^{-9} D, fazendo com que o gás flua com certa dificuldade para dentro do poço.

A produção em quantidade comercial de gás requer a presença de fraturas para prover permeabilidade. Algumas das formações possuem fraturas naturais que agem como condutos de gás, já outras necessitam ser fraturadas hidráulicamente (Figura 1.1), criando caminhos artificiais.

A rocha geradora do gás de folhelho além de fonte atua também como reservatório do hidrocarboneto: significando que o fluido não é somente produzido no folhelho, mas permanece nele. Contudo, os reservatórios de *shale gas* são assinalados por uma intrincada estrutura porosa com diferentes tamanhos, distribuições, formatos e curvaturas o que exerce um grande impacto no armazenamento do gás (Huang e Zhao, 2017). Ademais, a ocorrência do gás é complexa, sendo encontrado parcialmente livre na matriz e no querogênio, parcialmente adsorvido na superfície dos poros e no querogênio e uma pequena porção dissolvida nos fluidos do folhelho (Sondergeld et al., 2010). Segundo Das (2012), aproximadamente 15% do



Figura (1.2) Representação esquemática dos componentes que constituem um folhelho gasoso (modificada de Mehana e El-Monier, 2016).

gás produzido está situado em fraturas naturais nos poros, sendo que os 85% restante está adsorvido. Outras fontes como Wang et al. (2016), argumentam que a porcentagem de gás adsorvido está entre 20 e 80% (Figura 1.2).

1.2.1 Geração e características

O gás de folhelho, que consiste basicamente metano, pode ser encontrado em bacias sedimentares espalhadas através do globo. Por causa das técnicas especiais requeridas para sua extração, pode ser mais caro de produzir que o gás convencional. Por outro lado, suas reservas podem ser largas, devido a significativa extensão lateral e também à sua espessura. De acordo com estimativas recentes, o gás de folhelho é o mais proeminente tipo de gás não convencional, sobressaindo-se ao metano em jazidas de carvão e ao *tight gas* (Tiab e Donaldson, 2016). Exemplos dessas jazidas são mostradas na Figura 1.3 .

Os reservatórios de *tight gas* sempre exibem características como microporo, pequenos raios de garganta porosa e conexão pobre entre os poros. Como a proporção de microporos é grande, a saturação de água irreduzível é maior do que aquela de reservatórios convencionais, resultando em um baixo contraste de resistividade desse reservatório não convencional e os convencionais, o que transforma a tarefa de diferenciação entre eles complicada.

O gás forma-se quando sedimentos ricos em matéria orgânica são depositados no fundo de lagos e oceanos e são gradualmente soterrados por camadas adicionais de sedimento. A medida que o processo de soterramento evolui, os sedimentos se consolidam, transformando-se em rochas e, a matéria orgânica se converte em hidrocarboneto. Estas mudanças são resultado da combinação dos efeitos de processos químicos e degradação bacteriana sob a

atuação da temperatura, da pressão e do tempo.

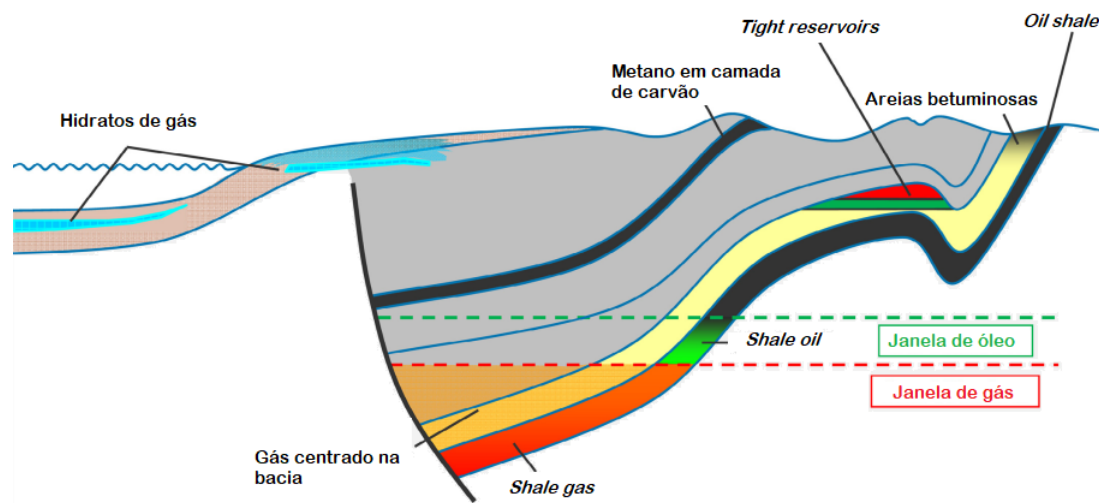


Figura (1.3) Ilustração mostrando diversos tipos de reservatórios não convencionais (modificado de Scotchman, 2016).

Para ser candidata a extração, a rocha geradora deve atingir um grau de maturidade suficiente para gerar gás e mantê-lo *in place*. Há três estágios de maturação na geração do hidrocarboneto: i) A diagênese, o primeiro estágio, ocorre à baixas profundidades e temperaturas ($< 50^{\circ}\text{C}$), e resulta na transformação da matéria orgânica em querogênio através da sua degradação pela atividade de micro-organismos. ii) O segundo estágio, a catagênese, ocorre à maiores profundidades e temperaturas (da ordem de 50 a 150°C), quando querogênio é submetido transforma-se sucessivamente em óleo, condensado e gás úmido. iii) Por fim, na metagênese, alcançada sob temperaturas muito elevadas (150 a 200°C), a matéria orgânica é representada basicamente por gás seco e um resíduo carbonoso.

As propriedades dos folhelhos, quando considera-se seu potencial para gás, são o COT (Carbono Orgânico Total) e a maturidade térmica. O COT é a soma total de matéria orgânica presente numa rocha, expressa como a porcentagem pelo peso, wt%. Usualmente, quanto maior o COT, melhor é o potencial para geração de hidrocarboneto (Rogner, 1997). Baseado apenas no valor do COT, folhelhos são classificados como não-gerador ($<0,5\%$), razoável ($0,5 - 1,0\%$), bom ($1,0 - 2,0\%$) e excelente ($>2,0\%$). Já a maturidade térmica de uma rocha é a medida do grau ao qual a matéria orgânica contida na rocha foi aquecida através do tempo e potencialmente convertida em hidrocarbonetos.

A viabilidade da extração de gás em um reservatório de *shale gas* requer, além do COT, diversos outros parâmetros: espessura da camada de folhelho, fração de gás adsorvido, fração de gás livre nos poros, permeabilidade, densidade e conectividade das fraturas naturais. De acordo com (Curtis, 2009), os elementos necessários para *plays* de gás de folhelho são os

seguintes: i) camada lateralmente extensa e pouco deformada; ii) espessura $> 30\text{m}$; iii) COT $> 3\%$, embora outras fontes como (Bustin, 2005) estabeleça esse limite em $0,5\%$; iv) O nível de maturidade - LOM (*level of maturity*) na janela de gás (Reflectância da vitrinita de 1,1 – 1,4); v) conteúdo moderado de argilominerais ($<40\%$); e vi) composição friável.

1.2.2 Perspectivas no Brasil e no mundo

Como já enfatizado, o gás natural é reconhecido como uma fonte de energia primordial que é amplamente utilizada para aquecimento, geração de eletricidade, transporte e na química (Gao e You, 2017). Nas últimas décadas, avanços tecnológicos, incluindo o desenvolvimento do fraturamento hidráulico e da perfuração horizontal, levaram a uma revolução do *shale gas*. Baseada nas recentes estimativas da U.S EIA, há 37.782 trilhões de pés cúbicos (tcf) de gás de folhelho *in place* em 41 países, dos quais 7.299 tcf são considerados recuperáveis. Países que possuem as reservas mais promissoras incluem China, Argentina, Argélia, Estados Unidos, Canadá e México. Estes países possuem no total mais de dois terços dos recursos de *shale gas* tecnicamente recuperáveis do mundo (EIA, 2015).

No Brasil, a ANP aponta que as maiores incidências de gás de folhelho encontram-se nas Bacias Sedimentares do Parnaíba (Maranhão e Piauí), Recôncavo (Bahia), São Francisco (Bahia e Minas Gerais), Parecis (Mato Grosso) e Paraná (desde Mato Grosso do Sul até o Rio Grande do Sul). No entanto pode ocorrer na Bacia Amazônica e nas marginais. Estimativas preliminares apontam reservas da ordem de 226 trilhões de pés cúbicos (tfc), colocando o país como a nona maior reserva do mundo, enquanto as reservas provadas de gás natural são de 16 tfc. Ou seja, trata-se de uma reserva energética de grande importância estratégica para o país (Taioli, 2013).

Não obstante a revolução que o *shale gas* provoca no mercado energético global e em escala nacional, muitos questionamentos ainda perduram. Argumenta-se que a exploração é segura e, os danos ambientais são reduzidos quando comparado à indústria de hidrocarbonetos convencionais. Adiciona-se ainda que formações já depletadas oferecem uma significativa oportunidade de estocar CO_2 devido à sua enorme capacidade de sequestrá-lo fisicamente (Middleton et al., 2017), trazendo outras vantagens sustentáveis e também viáveis. Em contrapartida, alega-se também que o método exploratório pode causar danos irreversíveis aos aquíferos adjacentes, contaminando-os, ou que o processo de fraturamento hidráulico induza sismicidade.

2

Bacia do Recôncavo

A bacia do Recôncavo localiza-se no estado da Bahia, Nordeste do Brasil, ocupando uma área de aproximadamente 11.500 km^2 . Seus limites são representados pelo Alto de Aporá, a norte e nordeste; pelo sistema de falhas da Barra, ao sul; pela falha de Maragogipe, a oeste; e pelo Sistema de falhas de Salvador, a leste (Silva et al., 2007) (Figura 2.1).



Figura (2.1) Localização limítrofe e arcabouço estrutural da Bacia do Recôncavo (Milhomem et al., 2003).

Sua origem está relacionada aos estágios iniciais da formação do Atlântico Sul. Admite-se que a separação da África e América do Sul tenha sido antecedida de um prolongado período de arqueamento crustal desde o Permiano até o final do Jurássico, quando a área soerguida começou a sofrer subsidência, formando uma depressão alongada na direção N-S, conhecida como Depressão Afro-Brasileira (Ponte et al. (1972) *apud* Gaglianone e Trindade (1988)). Na área que corresponde à Bacia do Recôncavo, essa depressão começou a se estabelecer durante o Andar Dom João e, a partir do Andar Rio da Serra, desencadeou-se um período de forte tectonismo, quando se originou um sistema de *rift valleys*.

Com orientação geral NW-SE, a arquitetura básica desta bacia sedimentar é de um meio-gráben com mergulho regional das camadas para sudeste e borda de falha a leste (Figura 2.2). Os esforços distensivos produziram falhamentos normais de altos ângulos e com direção preferencial N30°E. Outro sistema de falhas importante, cuja orientação é N40°W, são as falhas de transferência que acomodaram diferentes taxas de estiramento crustal durante o desenvolvimento da bacia.

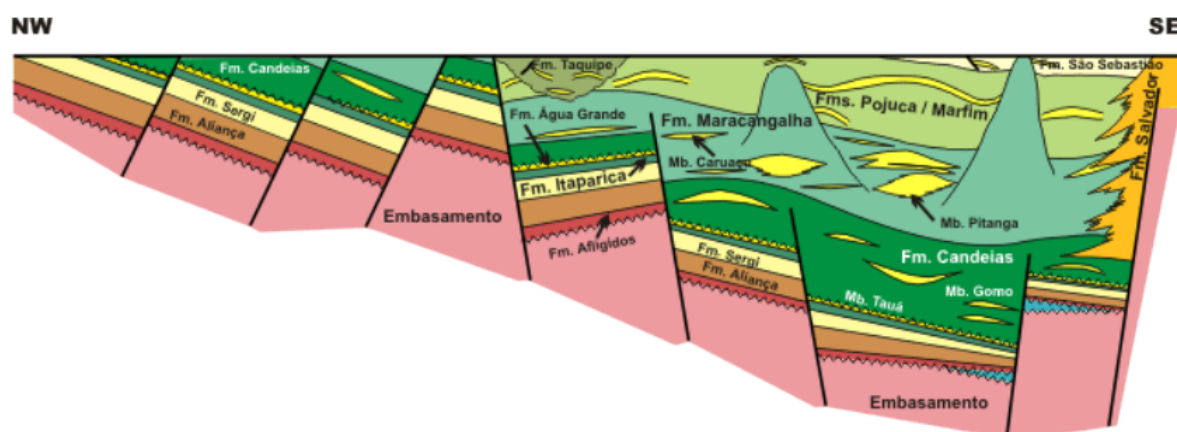


Figura (2.2) Seção geológica esquemática da Bacia do Recôncavo (UFBA/ANP, 2008).

2.1 Estratigrafia

2.1.1 Embasamento

Segundo Silva et al. (2007), o embasamento da Bacia do Recôncavo é representado predominantemente por gnaisse granulíticos arqueanos pertencentes ao Bloco Serrinha, a oeste e norte; aos cinturões Itabuna-Salvador-Curaçá, a oeste-sudoeste; e Salvador-Esplanada, a leste-nordeste. Ao Norte, ocorrem ainda rochas metassedimentares de idade neoproterozóicas, relacionadas ao Grupo Estância.

2.1.2 Superssequência Paleozóica

É composta pelos Membros Pedrão e Cazumba, ambos Formação Afligidos, depositados sob condição de bacia intracratônica. O Membro Pedrão é caracterizado por sedimentos clásticos, evaporitos e lamitos algais, depositados em contexto marinho raso. O Membro Cazumba, por sua vez, é constituído por depósitos continentais representados predominantemente por pelitos e lamitos lacustres avermelhados, com nódulos de anidrita na base da seção (Milhomem et al., 2003).

2.1.3 Superssequência Pré-rifte

A sedimentação pré-rifte engloba três grandes ciclos fluvio-eólicos, representados da base para o topo, pelo Membro Boipeba da Formação Aliança e pelas Formações Sergi e Água Grande, se prolongando desde o Neojurássico (Andar Dom João) ao Eocretáceo/Eobarresiano. Transgressões lacustres representadas por sedimentos do Membro Capianga da Formação Aliança e por sedimentos da Formação Itaparica limitam estes ciclos.

2.1.4 Superssequência Rifte

O limite entre as supersequências pré-rifte e rifte é objeto de discussão de vários estudiosos, entre eles Caixeta et al. (1994), Magnavita (1996) e, posteriormente, Silva et al. (2007). De acordo com estes autores, o início do rifteamento está relacionado à transgressão regional que sobrepõe os pelitos lacustres do Membro Tauá à fácies eólicas presentes no topo da Formação Água Grande. Esta transgressão está associada a um aumento na taxa de subsidência e a uma brusca mudança climática que resultou na implantação de um sistema lacustre raso e anóxico.

O término da deposição do Membro Tauá da Formação Candeias marca o início do rompimento da crosta, submetida a esforços de direção N30°-40W (Milani e Davison, 1988), e o começo da intensa tafrogenia que deu origem às fossas tectônicas onde se implantaram lagos profundos (Santos e Braga, 1990).

Em seguida, depositaram-se sedimentos argilosos intercalados com carbonatos, o Membro Gomo da Formação Candeias, em lago profundo. Nas áreas mais subsidentes ocorreu a deposição de arenitos turbidíticos intercalados na seção pelítica. Com a ampliação e o aprofundamento da bacia, iniciou-se a sedimentação da Formação Maracangalha, acentuando-se nos blocos baixos das grandes falhas a deposição de espessas sequências de arenitos turbidíticos do Membro Caruaçu (Bastos, 2017).

Os sedimentos da Formação Marfim - provenientes de um sistema fluvio-deltaico - depositaram-se sobre a sedimentação lacustre sob condições de relativa quiescência tectônica. Sobreposto à referida formação está o sistema deltaico da Formação Pojuca.

No topo da seção rifte se assentam os arenitos fluvio-eólicos da Formação São Sebastião, originados do assoreamento da bacia e da implantação de um regime fluvial provindo de NW. Vale ressaltar que durante toda fase rifte, fanconglomerados sintectônicos da Formação Salvador eram depositados junto ao sistema de falhas da borda leste intercalando-se com os demais sedimentos.

2.1.5 Superssequência Pós-rifte

A Formação Marizal tem sua deposição relacionada a sistemas aluviais desenvolvidos no contexto de uma subsidência termal pós-rifte. Isso é explicado através do contraste entre a sub-horizontalidade de seus estratos e a estruturação dos depósitos sotopostos. É composta por arenitos grossos, conglomerados, folhelhos e calcários que se sobrepõem discordantemente a seções estruturadas, relacionadas à fase rifte.

2.2 O Membro Tauá da Formação Candeias

Tido como a base da seção rifte para numerosos pesquisadores, o Mb. Tauá, alvo deste estudo, é pouco documentado na literatura. Sabe-se, como já explanado neste trabalho, que os seus sedimentos foram depositados durante uma transgressão que implantou um sistema lacustre raso e anóxico. Com descrições que se limitam a poucas linhas, os autores Gaglianone e Trindade (1988) caracterizam o Membro como sendo composto de folhelhos cinza-escuro, muito fossilíferos, sílico-argilosos de baixa resistividade. Caixeta et al. (1994) acrescenta ainda que esses folhelhos são físseis e com partição acicular.

Outro tópico discutido e bastante controverso é se este membro da Formação Candeias é de fato rocha geradora assim como o Membro Gomo desta mesma Formação. Autores como Santos e Braga (1990) afirmam que os “geradores da bacia são os folhelhos da Formação Candeias, especialmente, os do Membro Tauá e do Membro Gomo”, e acrescentam que o teor de carbono orgânico total (COT) médio é de 1%. Por outro lado, em sua monografia, a autora Oliveira (2012) cita que os folhelhos com COT > 1% são observados nas áreas mais rasas adjacentes ao depocentro. Ela ressaltava ainda que a matéria orgânica é do Tipo I e que o Mb. Tauá, na borda flexural da bacia, apresenta-se pobre em matéria orgânica e não alcança a janela de geração.

A Figura 2.3 mostra a seção estratigráfica da Bacia do Recôncavo, destacando o Mb. Tauá aqui estudado.

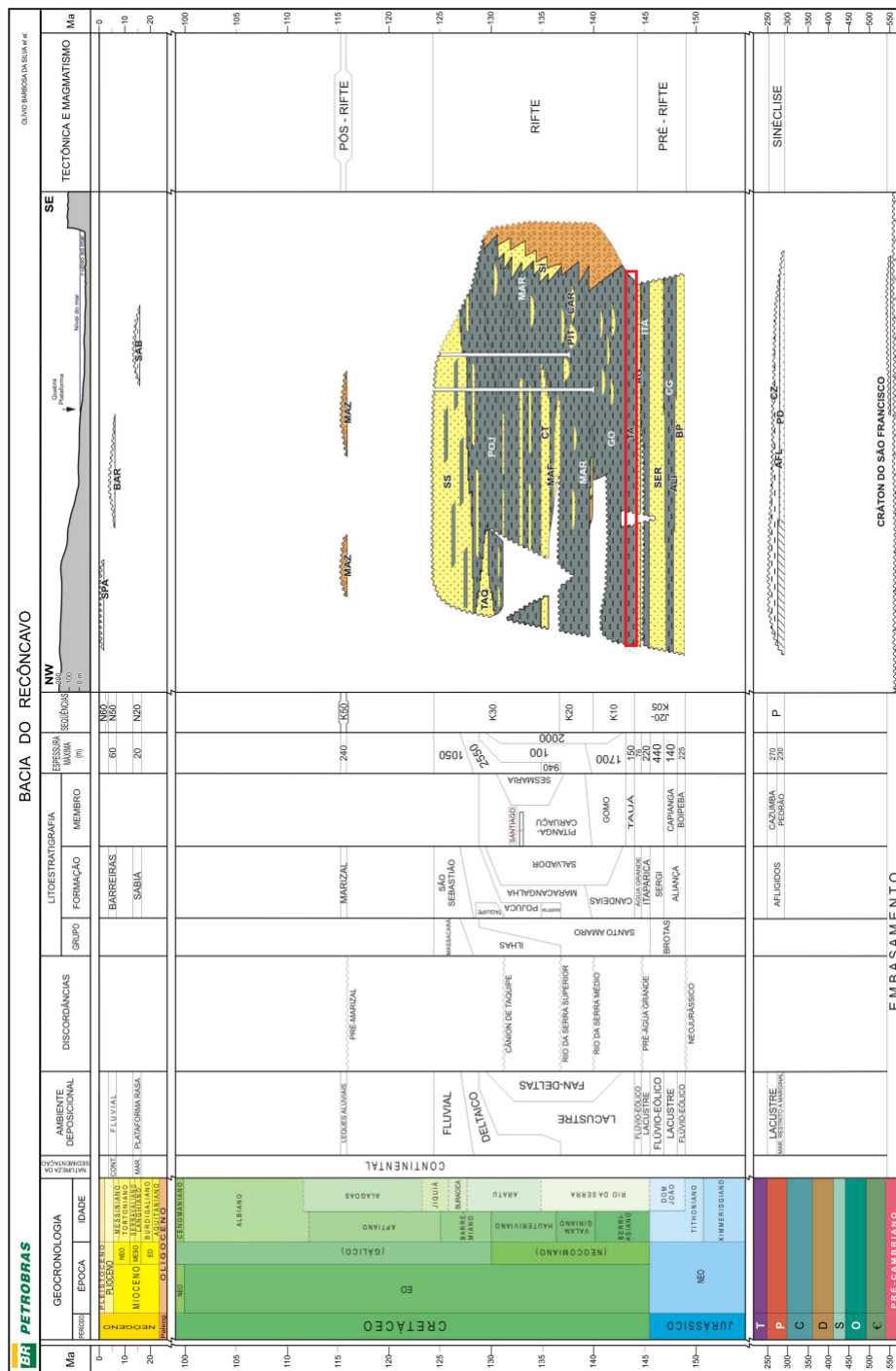


Figura (2.3) Carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo com destaque em vermelho para o Membro Tauá da Formação Candeias (modificado de Silva et al. (2007))

3

Embasamento teórico dos métodos utilizados

3.1 Ressonância Magnética Nuclear- RMN

A (RMN) é uma ferramenta valiosa na física, química, biologia e na medicina, onde diagnósticos são obtidos através da geração de imagens. O descobrimento de suas bases modernas se deu em meados da década de 40 do século passado por dois grupos independentes de cientistas – Felix Bloch e colaboradores da Universidade de Stanford e Edward Purcell e colaboradores da Universidade de Harvard. Nas geociências, em especial na geofísica, o desenvolvimento e a aplicação de técnicas da RMN na avaliação das propriedades físicas das rochas em laboratório permite a determinação direta da porosidade, tipagem de fluidos, estimativa do volume de fluido livre e ligado, estimativa da permeabilidade através do uso de equações, entre outras aplicações que envolvem o mapeamento 2D dos tempos de relaxação.

3.1.1 Fundamentação Teórica

Conceitos Básicos

A estrutura de um átomo pode ser descrita pelos prótons, nêutrons e elétrons que o compõe e por suas respectivas massas, sendo a do último muito pequena quando comparada a dos dois primeiros. Além da carga e da massa, as partículas possuem outras propriedades interessantes como o momento de dipolo magnético e o momento angular. Essas duas últimas propriedades é que tornam possível o fenômeno da ressonância magnética nuclear (de Oliveira, 2006), e estão relacionadas através da expressão:

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{L} \quad (3.1)$$

Onde \mathbf{m} é o momento de dipolo magnético, \mathbf{L} o momento angular e γ a razão giromagnética do núcleo que é a razão entre os momentos magnético e angular.

As medidas de RMN podem ser feitas em qualquer núcleo que contenha número ímpar de prótons, nêutrons ou ambos. Entretanto, o hidrogênio – que se comporta como uma barra magnética na presença de um campo magnético externo – possui apenas um próton e é abundante em ambos água e hidrocarbonetos. Isso faz com que as repostas das medições de ressonância nas geociências venham exclusivamente do fluido contido no espaço poroso, não havendo o efeito da matriz que é comumente associado a outros métodos convencionais.

Polarização

O primeiro passo para tomar medidas de RMN é alinhar o núcleo magnético com um campo magnético estático, \mathbf{B}_0 , orientado ao longo do eixo oz . Quando este campo estático é aplicado, ele exerce um torque $\tau = \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0$ sobre a partícula, que se desloca perpendicularmente a este em um movimento denominado precessão, alinhando-se, assim, com \mathbf{B}_0 . A frequência de precessão, também conhecida como frequência de Larmor (f), é dada por:

$$f = \frac{\gamma \mathbf{B}_0}{2\pi} \quad (3.2)$$

De acordo com a mecânica quântica, quando uma amostra de átomos de hidrogênio (em equilíbrio térmico) é sujeitada a um campo de indução magnética uniforme de origem externa, os prótons são forçados a estar em um dos dois níveis de energia. Quando o eixo de precessão está paralelo a \mathbf{B}_0 , o próton está em seu nível de energia mais baixo; caso o eixo esteja antiparalelo, então ele está em um nível de energia mais alto (Figura 3.1). Sabe-se também que pouco mais da metade dos prótons encontram-se no menor nível de energia e que esse número aumenta com a diminuição da temperatura.

Tendo em vista que cada momento magnético precessiona de maneira independente, contudo com a mesma frequência ao redor do eixo oz e que existe uma diferença entre as populações, entende-se que existe um momento de dipolo magnético médio na direção da indução magnética; e utilizando a definição habitual de magnetização como sendo o momento de dipolo magnético por unidade de volume, conclui-se que existe uma magnetização \mathbf{M}_0 na condição de equilíbrio térmico (Figura 3.2).

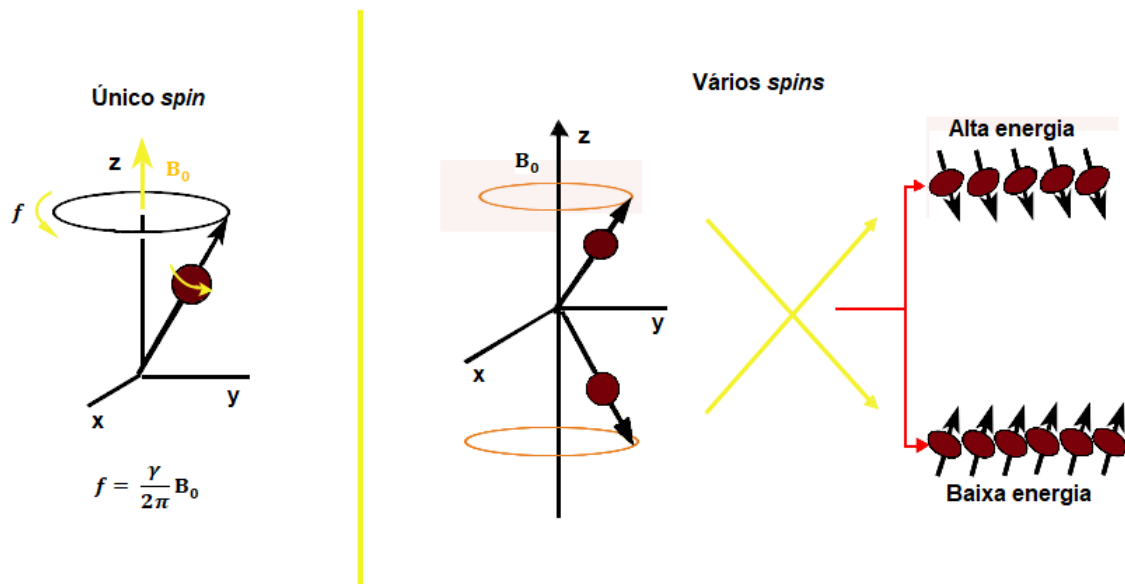


Figura (3.1) Dado um campo magnético (esquerda), a frequência de precessão do núcleo depende da razão giromagnética do núcleo e da força do campo externo. O alinhamento do eixo de precessão do núcleo em relação à direção do campo externo (direita) determina o estado de energia do núcleo (modificado de Coates et al., 1999).

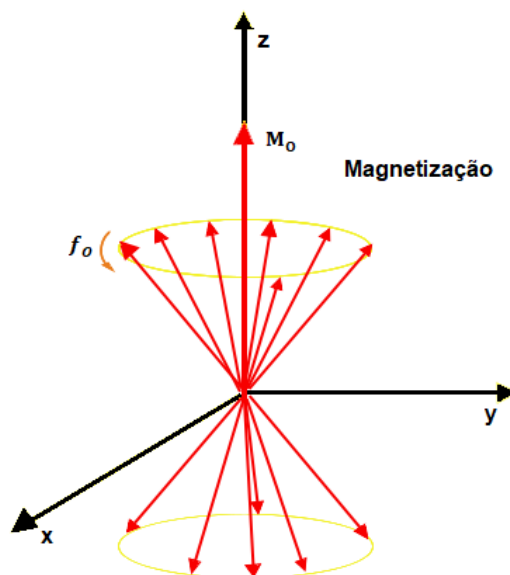


Figura (3.2) Quando vários prótons estão em precessão devido à presença de um campo magnético externo, uma magnetização líquida aparecerá (modificada de Coates et al., 1999).

O Fenômeno da Relaxação

Se as medidas entre as magnetizações ao longo da direção oz , \mathbf{M}_z , diferirem da magnetização de equilíbrio, \mathbf{M}_0 , por algum motivo, elas tendem a voltar ao equilíbrio exponencialmente no tempo. Essa tendência exponencial ocorre com uma constante de tempo, ou constante de tempo de relaxação térmica ou longitudinal conhecida como T_1 (spin-rede) (de Oliveira, 2006). Para obter essa constante, pode-se partir de um campo nulo e, abruptamente, estabelecer um campo de módulo \mathbf{B}_0 , na direção do eixo oz e medir o crescimento da magnetização; ou ainda partir de um campo estável, removendo-o subitamente e observar o decrescimento da magnetização. As equações para ambos os casos são dadas respectivamente por:

$$\mathbf{M}_z(\mathbf{t}) = \mathbf{M}_0[1 - \exp(-\frac{t}{T_1})] \quad (3.3)$$

e

$$\mathbf{M}_z(\mathbf{t}) = \mathbf{M}_0 \exp(-\frac{t}{T_1}) \quad (3.4)$$

onde T_1 é o tempo que a magnetização alcança 63% do seu valor final; e três vezes T_1 é o tempo em que 95% da polarização é atingida.

Longos tempos de relaxação longitudinal implicam que os núcleos interagem pouco com suas adjacências. Por outro lado, pequenos tempos de relaxação, indicam um forte acoplamento entre os núcleos e seus arredores e a troca de energia ocorre mais rapidamente.

Pulse tipping e free induction decay

O Segundo passo na medição da RMN é inclinar a magnetização da direção longitudinal para o plano transversal (*pulse tipping*). Isto é realizado através da aplicação de um campo eletromagnético pulsando de radiofrequência (RF), \mathbf{B}_1 , perpendicular a \mathbf{B}_0 , cuja frequência de oscilação aproxima-se da frequência de precessão dos prótons (frequência de Lamor). Se o sistema absorver energia proveniente desse campo eletromagnético, os prótons que se encontram no menor nível de energia passam para o nível mais alto, precessando, consequentemente, em fase, causando o fenômeno denominado ressonância magnética nuclear (Figura 3.3).

Regulando o tempo de exposição dos prótons ao campo \mathbf{B}_1 , é possível pôr a magnetização em qualquer posição fora daquela de equilíbrio térmico. O ângulo de inclinação da magnetização pode ser calculado através da expressão:

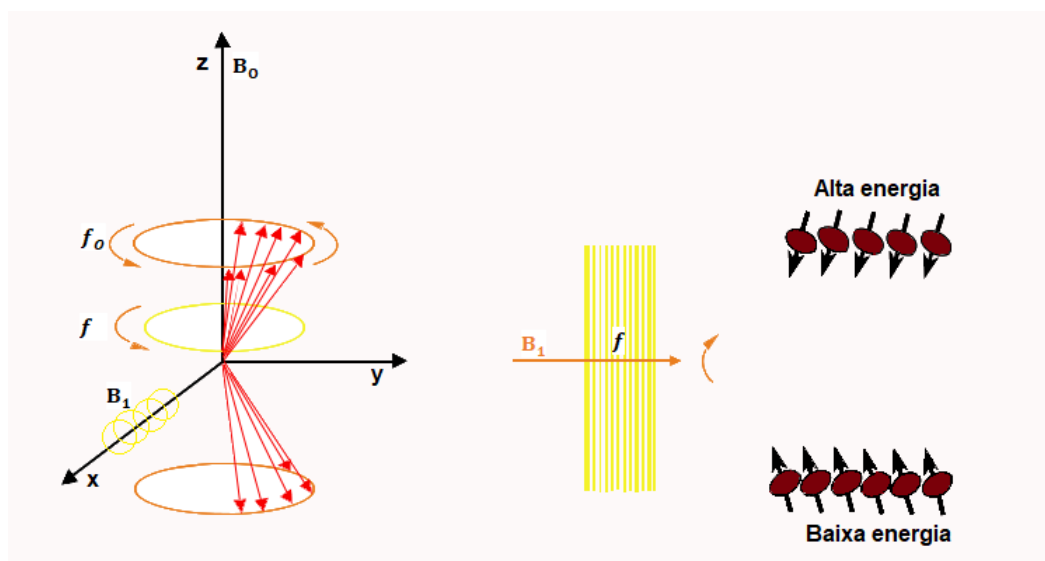


Figura (3.3) Para uma interação efetiva com os prótons (esquerda), o campo magnético externo oscilante \mathbf{B}_1 deve ter uma componente perpendicular a \mathbf{B}_0 e deve ter a frequência f igual à frequência de Larmor dos prótons sob o campo estático. À direita, os prótons absorvem energia do campo oscilatório e mudam para o estado de energia mais elevado. Assim ocorre a ressonância magnética nuclear (modificado de Coates et al., 1999).

$$\theta = \gamma \mathbf{B}_1 \tau \quad (3.5)$$

Onde θ é o ângulo de inclinação final e τ o tempo durante o qual \mathbf{B}_1 é aplicado.

É comum que se fale da aplicação de um pulso RF de 90° ou 180° , contudo a referência é, na verdade, feita ao ângulo que a magnetização foi inclinada.

No momento em que o pulso de 90° é aplicado à população de prótons, eles começam a precessar em fase; mas quando \mathbf{B}_1 é desligado, o sistema começa a defasar – perde coerência de fase e a magnetização decresce (Figura 3.4). Esse decaimento, usualmente exponencial, tem duas origens: a primeira é a defasagem reversível causada pela difusão em um campo magnético não-homogêneo denominada *free induction decay* (FID), cuja constante de tempo é o T_2^* ; a segunda é a defasagem irreversível causada por interações moleculares.

Refasagem

A defasagem causada pela não-homogeneidade do campo magnético estático \mathbf{B}_0 é reversível: isso implica que o vetor de magnetização no plano transversal pode ser colocado novamente em fase quando um pulso de 180° é aplicado aos prótons, que sofrem com a nova fase gerando um sinal detectável denominado “eco de spin” (*spin echo*).

O processo se inicia partindo da condição de equilíbrio térmico com magnetização em equi-

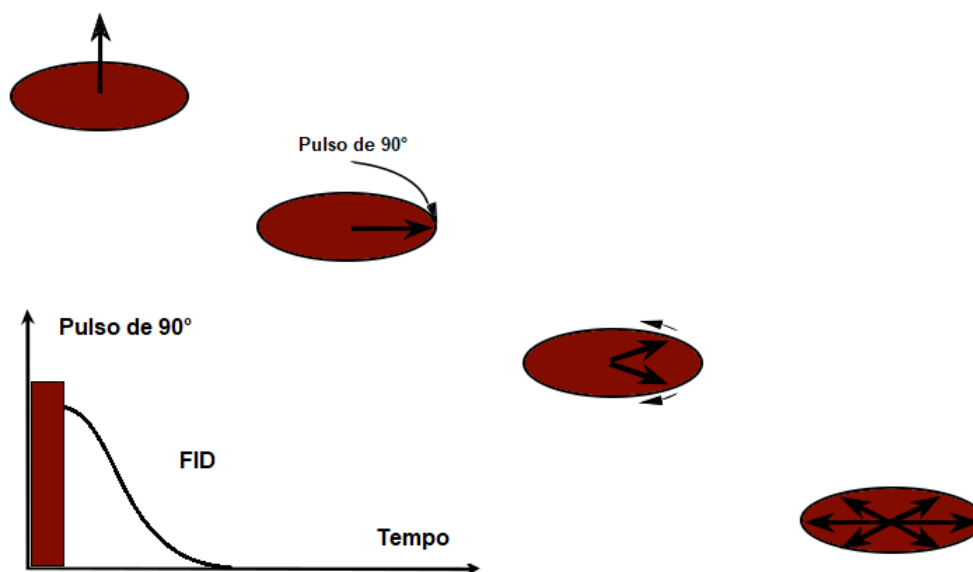


Figura (3.4) O ângulo de inclinação θ depende da força de \mathbf{B}_1 e do tempo τ durante o qual o campo é aplicado (modificado de Coates et al., 1999).

líbrio ao longo do eixo oz quando é aplicado um pulso RF de 90° intenso e curto ao longo de ox . A magnetização então se desloca para o plano xy e começa a precessionar ao redor de oz perdendo coerência de fase. Em $t = \tau$ aplica-se um pulso RF de 180° para iniciar o processo de retorno à coerência, o que ocorre em $t = 2\tau$ com a geração do eco.

Embora um único eco de spin decaia rapidamente, pulsos RF de 180° podem ser aplicados repetidamente gerando um trem de ecos – sequência conhecida como CPMG em homenagem aos seus inventores Carr, Purcell, Meiboom e Gill – que decai exponencialmente com uma constante de tempo T_2 também chamada de constante de tempo de relaxação transversal ou spin-spin. O intervalo entre ecos, que equivale a 2τ , é denominado TE e é o mesmo intervalo entre os pulsos de 180° (Figura 3.5).

A amplitude de um trem de ecos em um tempo t , que é a amplitude da magnetização transversal $\mathbf{M}_x(t)$ é dada por

$$\mathbf{M}_x(t) = \mathbf{M}_{0x} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.6)$$

Onde \mathbf{M}_{0x} é a magnitude da magnetização transversal em $t = 0$ (tempo em que o pulso de 90° cessa).

Para instaurar uma nova sequência CPMG, os prótons precisam ser polarizados novamente, e, para tal, um tempo de espera (*wait time*) T_W durante o qual a repolarização ocorre é necessário entre o fim de uma sequência CPMG e a próxima. Um tempo de repetição

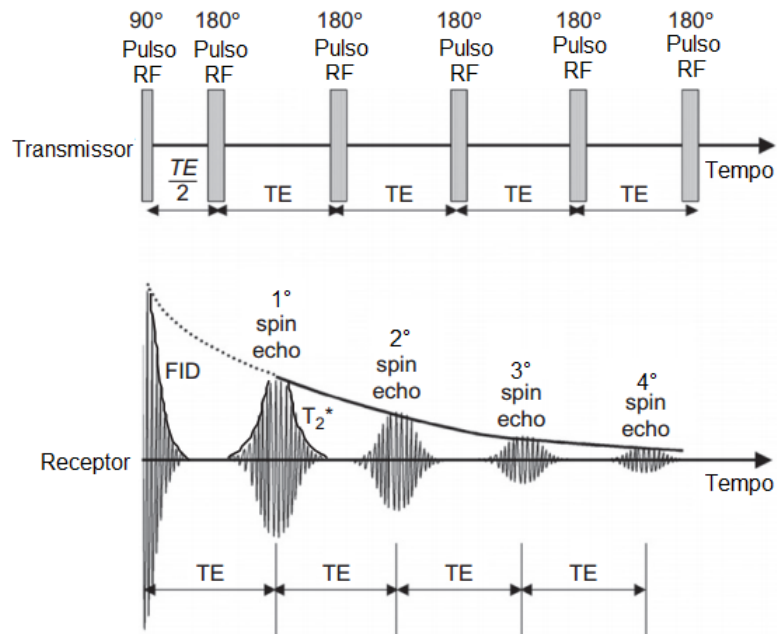


Figura (3.5) Sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gil (CPMG). Para gerar um *spin echo*, um pulso de 90° é aplicado. Quando esse pulso cessa, a defasagem começa, então no tempo $\frac{TE}{2}$ um pulso de 180° é aplicado para refasear os núcleos. A cada tempo outro pulso de 180° é aplicado. O envelope do eco decresce exponencialmente com a constante de tempo T_2 (modificada de Schön, 2011).

de experimento T_R que marca o intervalo entre o princípio de duas sequências também é mostrado na Figura 3.6.

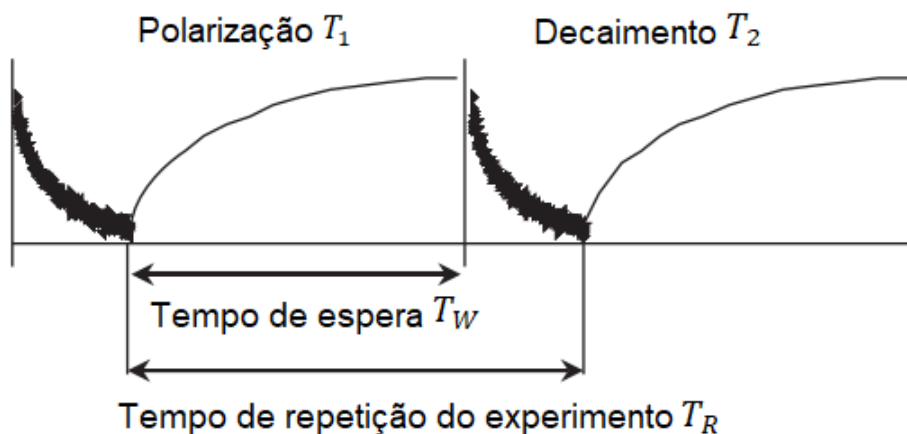


Figura (3.6) A polarização T_1 e o decaimento T_2 de uma sequência CPMG, com a definição dos dois parâmetros de aquisição T_W (tempo de espera) e T_R (tempo de repetição do experimento) (modificado de Schön, 2011).

3.1.2 Mecanismo de relaxação RMN de fluido em poros

Visão geral

As relaxações longitudinais (T_1) e transversais (T_2) são causadas por interações magnéticas entre prótons. Do ponto de vista atômico, a relaxação longitudinal ocorre quando um sistema de prótons em precessão transfere energia para seus arredores. Visto que processo completo de relaxação transversal também incorpora os mecanismos da relaxação longitudinal, a constante de tempo T_2 sempre é menor ou igual à constante de tempo T_1 . Em geral, para fluidos contidos nos poros das rochas, três mecanismos independentes de relaxação estão envolvidos:

- Processos de fluido volumétrico: afetam tanto a relaxação T_1 como T_2 ;
- Relaxação superficial ou de superfície: afetam tanto a T_1 como T_2 ; e
- Difusão na presença de gradientes de campo magnético: afeta apenas T_2 .

Uma vez que os processos atuam paralelamente, o tempo de relaxação resultante é dado pela soma das taxas de relaxação:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{1}{T_{1,surface}} \quad (3.7)$$

e

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \frac{1}{T_{2,surface}} + \frac{1}{T_{2,diffusion}} \quad (3.8)$$

Onde :

- T_1 é o tempo de relaxação longitudinal medido para os fluidos no meio poroso;
- $T_{1,bulk}$ é o tempo de relaxação longitudinal para o fluido contido no poro como se ele tivesse sido medido em um recipiente tão grande que seus efeitos seriam negligenciados;
- $T_{1,surface}$ é o tempo de relaxação longitudinal do fluido no meio poroso resultante da relaxação de superfície;
- T_2 é o tempo de relaxação transversal medido para os fluidos no meio poroso;
- $T_{2,bulk}$ é o tempo de relaxação transversal para o fluido contido no poro como se ele tivesse sido medido em um recipiente tão grande que seus efeitos seriam negligenciados;

- $T_{2,surface}$ é o tempo de relaxação transversal do fluido no meio poroso resultante da relaxação de superfície; e
- $T_{2,diffusion}$ é o tempo de relaxação transversal do fluido nos poros, conforme induzido por difusão no gradiente de campo magnético.

As contribuições relativas dos três mecanismos de relaxação são dependentes do tipo de fluido nos poros (água, óleo ou gás), tamanho dos poros, intensidade da superfície de relaxação e da molhabilidade da superfície da rocha. Algumas regras gerais são formuladas por Akkurt et al. (2009) conforme mostrado a seguir:

- Óleos pesados tem tempos de relaxação curtos, similar àqueles da água associada à argila e água capilar;
- Óleos mais leves têm tempos de relaxação mais longos, similares àqueles associados a água móvel;
- T_1 do gás será controlado por uma relaxação volumétrica, enquanto o T_2 será controlado por relaxação de difusão. Durante o processo de medidas, os sinais do óleo e gás são detectados junto aos sinais da água móvel e irreduzível; e
- Um efeito anômalo resultado de gradientes de campos magnéticos induzidos internos causados pela presença de minerais paramagnéticos e ferromagnéticos pode resultar em tempos de relaxação mais curtos.

A Figura 3.7 apresenta uma visão geral da magnitude do tempo de relaxação para os diversos fluidos contidos em uma amostra.

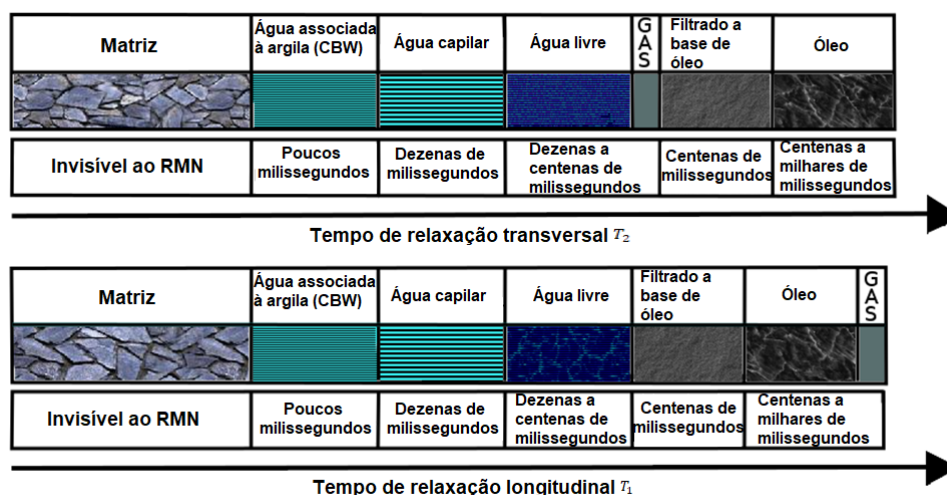


Figura (3.7) Tempo aproximado de resposta de relaxação dos diversos tipos de fluidos que uma formação ou amostra pode conter (modificado de Appel, 2004).

Relaxação volumétrica

Relaxação volumétrica é a propriedade intrínseca de relaxação de um fluido. É controlada pelas propriedades físicas do fluido, como a viscosidade e a composição química. Pode ser medida colocando o fluido em um recipiente grande (portanto eliminando a relaxação de superfície) e então sujeitar o fluido a um campo magnético homogêneo e a uma sequência CPMG. Outras condições ambientais como temperatura e pressão afetam a relaxação volumétrica de um fluido (Coates et al., 1999). $T_{1,bulk}$ e $T_{2,bulk}$ são frequentemente aproximadamente iguais para óleo bruto, água e gás.

Relaxação de superfície ou superficial

A relaxação superficial é um efeito que ocorre na interface fluido-sólido, ou seja, na superfície dos grãos da rocha. A interação das moléculas do fluido na superfície origina uma relaxação muito mais rápida dos prótons, portanto, um menor tempo de relaxação, quando comparado à relaxação volumétrica. Esse efeito é controlado pela superfície interna específica ou razão superfície-volume (S/V) e pela relaxividade da superfície (ρ), relacionados através da equação

$$\frac{1}{T_{1, surface}} = \rho \frac{S}{V} \quad (3.9)$$

Segundo (Schön, 2011), as seguintes regras são válidas :

- T_2 curto indica poros pequenos, grande razão superfície-volume e baixa permeabilidade;
- e
- T_2 grande indica poros grandes, pequena razão superfície-volume e alta permeabilidade.

É essencial lembrar que a água associada à argila (*clay bound water* – CBW) tem baixíssimos tempos de relaxação. Esse efeito é controlado tanto pela superfície interna específica quanto pela capacidade de troca catiônica (*Cation Exchange Capacity* – CEC).

Relaxação induzida por difusão

Gás, óleos leves, água e alguns óleos de viscosidade moderada exibem uma significativa relaxação induzida por difusão quando há um gradiente de campo magnético significativo e são submetidos a uma sequência CPMG com TEs longos (quanto mais longos, maior o efeito da difusão). Essa defasagem é causada pela molécula que se move para uma região cuja

intensidade do campo magnético é diferente, logo em que a taxa de precessão é diferente. A taxa de relaxação induzida por difusão é:

$$\frac{1}{T_{2, diffusion}} = \frac{D}{12}(\gamma \cdot G \cdot TE)^2 \quad (3.10)$$

Em que D é o coeficiente de difusão molecular e G é o gradiente de campo de força ($G \cdot \text{cm}^{-1}$).

Descrição da relaxação como um decaimento exponencial

A amplitude do eco inicial é diretamente ligada à porosidade da formação. A força dos ecos subsequentes decresce exponencialmente durante o ciclo de medidas. A taxa de decaimento exponencial, o dado bruto, representada pela relaxação transversal, T_2 , é primariamente função do tamanho do poro, mas também depende de propriedades do fluido na rocha, da presença de minerais paramagnéticos e do efeito da difusão nos fluidos. Uma técnica de inversão ajusta a curva de decaimento com soluções exponenciais discretas. Estas soluções são convertidas em uma distribuição contínua de tempos de relaxação representativa dos poros preenchidos por fluido na rocha reservatório (Akkurt et al., 2009) (Figura 3.8).

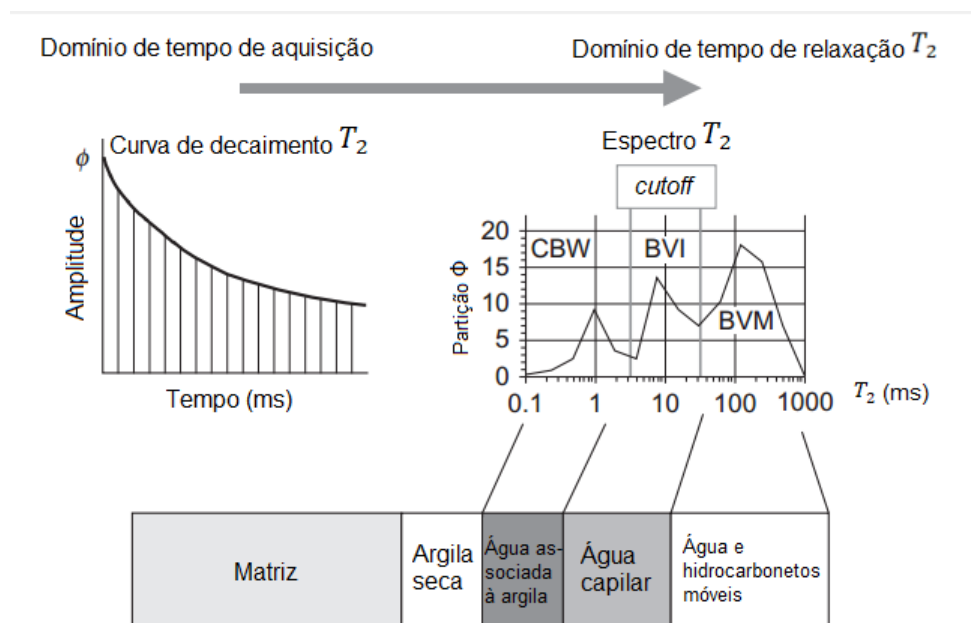


Figura (3.8) Princípio do processamento de dados de RMN. Os dados são medidos no domínio do tempo e através de um processo de inversão que fragmenta os dados em contribuições individuais de relaxação, dividindo-as, geralmente, em três diferentes regiões, separadas na figura por cortes (modificada de Schön, 2011).

O espectro T_2 é o resultado primário para as seguintes interpretações petrofísicas:

- Porosidade: é proporcional à força do trem de eco RMN em $t = 0$. Esse valor corresponde à área sob a curva de distribuição T_2 ;
- BVI *versus* BVM: o fluido irreduzível do volume total (*bulk volume irreducible fluid* – BVI) e o fluido móvel do volume total (*bulk volume of movable fluid* – BVM) podem ser estimados dividindo a distribuição T_2 - 33 ms para arenitos e 92 ou 100 ms para carbonatos. Esse parâmetro pode ser obtido por centrifuga ou placa porosa em laboratório;
- Permeabilidade: ela não é medida diretamente com RMN, mas estimada empiricamente com base nos valores de T_1 e T_2 , porosidade e tamanho dos poros.

3.1.3 Aplicações

Porosidade e particionamento do volume poroso

Como já dito, a distribuição de porosidade é obtida através da inversão da curva de relaxação, e a ligação dos tempos de relaxação aos diferentes tamanhos de poros e de volumes de fluido permite o estabelecimento da porosidade total (área sob a curva), do volume de água associada à argila (CBW), de água irreduzível ou capilar (BVI) e do volume de fluidos móveis livres (BVM), sendo que o último pode ser a combinação de água, óleo e/ou gás, como exemplificado da Figura 3.9.

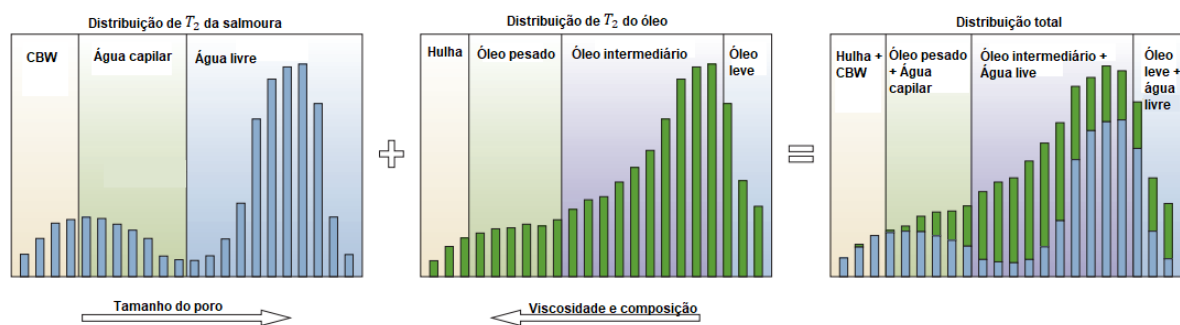


Figura (3.9) Efeito da presença de óleo da distribuição de T_2 . Para os poros preenchidos com salmoura, a distribuição do T_2 geralmente reflete a distribuição de tamanho de poros (esquerda). Quando óleo preenche o espaço poroso, o comportamento do espectro de relaxação transversal é determinado pela composição e viscosidade dos óleos (centro). A mistura de óleo (e outros hidrocarbonetos) e água resulta em uma combinação baseada no tamanho dos poros e propriedades dos fluidos (direita) (modificado Akkurt et al., 2009).

Os efeitos observados são controlados pela densidade de distribuição de prótons. A calibração de porosidade da maioria das ferramentas é baseada no volume de água conhecido. Para

outros fluidos, em particular o gás, recomenda-se uma normalização usando um “índice de hidrogênio”, HI (Schön, 2011).

Métodos 2D interpretativos para tipagem de fluidos

A complexa estrutura e composição heterogênea dos folhelhos requer a manipulação de distribuições com mais de uma dimensão (1D) para identificar os diferentes tipos de fluidos presentes nos poros. Portanto, a implementação de métodos de duas dimensões (2D) viabiliza a melhor diferenciação entre os picos dos fluidos e pode, em alguns casos, captar a resposta de partículas de argila e matéria orgânica (Mehana e El-monier, 2016). Neste trabalho, será abordado o método 2D das distribuições de T_1 versus T_2 .

A correlação $T_1 - T_2$ foi obtida com sucesso por Song et al. (2002) utilizando uma transformada rápida de Laplace em duas dimensões. Para tal, experimentos foram feitos utilizando amostras de água e de rochas saturadas com água, as medidas executadas em um equipamento 2MHz, e os dados adquiridos através de uma sequência de padrão de inversão seguida por uma sequência CPMG. Diversos autores posteriormente, incluindo Tinni et al. (2014), Fleury e Romero-Sarmiento (2016) e Valori et. al (2017), se valeram desta correlação em seus trabalhos especialmente em reservatórios não-convencionais. Em seu artigo, Fleury e Romero-Sarmiento (2016) utilizaram as distribuições de $T_1 - T_2$ para criar um mapa diagnóstico da população de prótons em folhelhos gasosos, e para isso realizaram uma variedade de estudos experimentais em matéria orgânica (imatura, janela de óleo e janela de gás) e em folhelhos. De acordo com seus resultados, o método capta com sucesso as assinaturas da água e do gás (T_1/T_2) (aproximadamente iguais a 2 e 10 respectivamente), juntamente com um mapa diagnóstico que mostra também a região esperada para da resposta da matéria orgânica e das hidroxilas como mostrado na Figura 3.10.

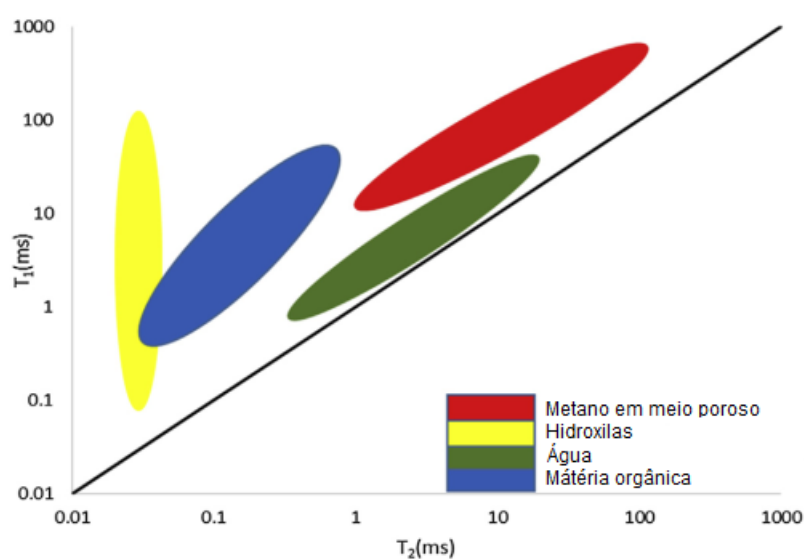


Figura (3.10) Tipagem de fluido ou população de prótons utilizando mapas 2D T_1 vs T_2 propostos por Fleury e Romero-Sarmiento (modificado de Mehana e El-monier, 2016).

3.2 Difractometria de Raios X

A primeira publicação da descrição dos Raios X ocorreu no fim do século XIX, mais precisamente em 1895, por um cientista alemão chamado Wilhelm Conrad Röntgen, que observou que nas proximidades de um tubo de vácuo havia uma tela coberta platino-cianeto de bário, sobre a qual se projetava uma inesperada luminosidade, resultante da fluorescência do material. De acordo com Bleicher e Sasaki (2000), quando o cientista percebeu que se tratava de algo novo, a radiação passou a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu-se suas principais propriedades, como a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Para um apanhado histórico mais detalhado, recomenda-se a leitura de Martins (1998).

3.2.1 Propriedades e produção dos Raios X

Os Raios X são ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, caracterizando-se por possuir comprimento de onda da ordem de Ângstrons ($1\text{Ångstron} = 10^{-10}\text{m}$) e frequência acima de 10^{16}Hz (da Silva, 2013).

Esses raios são produzidos quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais empregado para gerar Raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). A

Figura 3.11 descreve este fenômeno, também listado abaixo de acordo com Bleicher e Sasaki (2000):

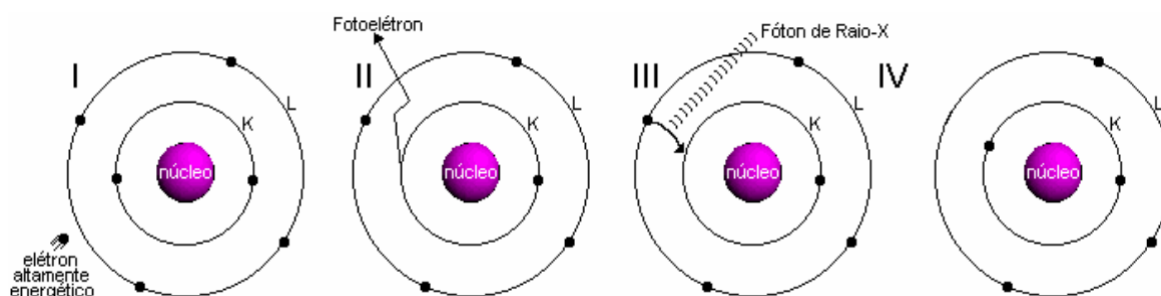


Figura (3.11) A produção de Raios X a nível atômico (Bleicher e Sasaki, 2000).

- O elétron atinge o alvo (I);
- Um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétrons, fazendo com que haja vacância nessa camada (II);
- Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III);
- Liberando, portanto, energia na forma de um fóton de Raio X (III).

3.2.2 O fenômeno da difração dos Raios X

Em 1912, Max von Laue e associados descobriram que substâncias cristalinas agem como redes de difração tridimensionais para comprimentos de onda de Raios X semelhantes ao espaçamento dos planos na estrutura cristalina. A difração dos Raios X é, portanto, um processo através do qual esses raios são dispersos pelos elétrons do material sem mudança do comprimento de onda, obedecendo certas condições geométricas.

A difração de Raios X é baseada numa interferência construtiva de Raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados para concentrá-los, e direcionados à amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e raio difratado) quando as condições satisfazem a lei de Bragg (Equação 3.11) (Bunaciu et al., 2015).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.11)$$

Onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento entre os planos do cristal que gera a difração e θ é o ângulo de difração. A Figura 3.12 ilustra a Lei de Bragg.

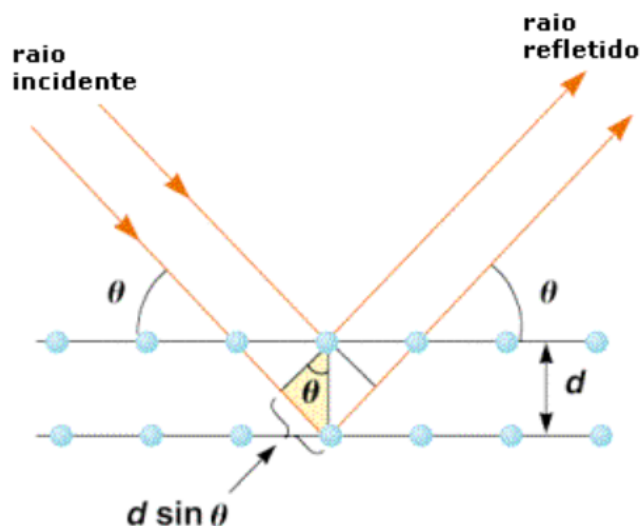


Figura (3.12) Representação da Lei de Bragg em duas dimensões. Fonte: Stoa - USP¹.

Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede cristalina em uma amostra. Estes Raios X difratados são então detectados, processados e contados. Ao escanear a amostra através de um intervalo de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da estrutura devem ser obtidas devido à orientação aleatória do material em pó. Colocando as intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e espalhada), um gráfico padrão chamado difratograma é gerado (Figura 3.13). Como esse padrão de difração é único para cada tipo de cristal, é possível descobrir a composição de materiais através da difração do Raio X.

¹Disponível em <<http://wiki.stoa.usp.br/Usuário:Clovisdsn>>, acesso: 10 de maio de 2019

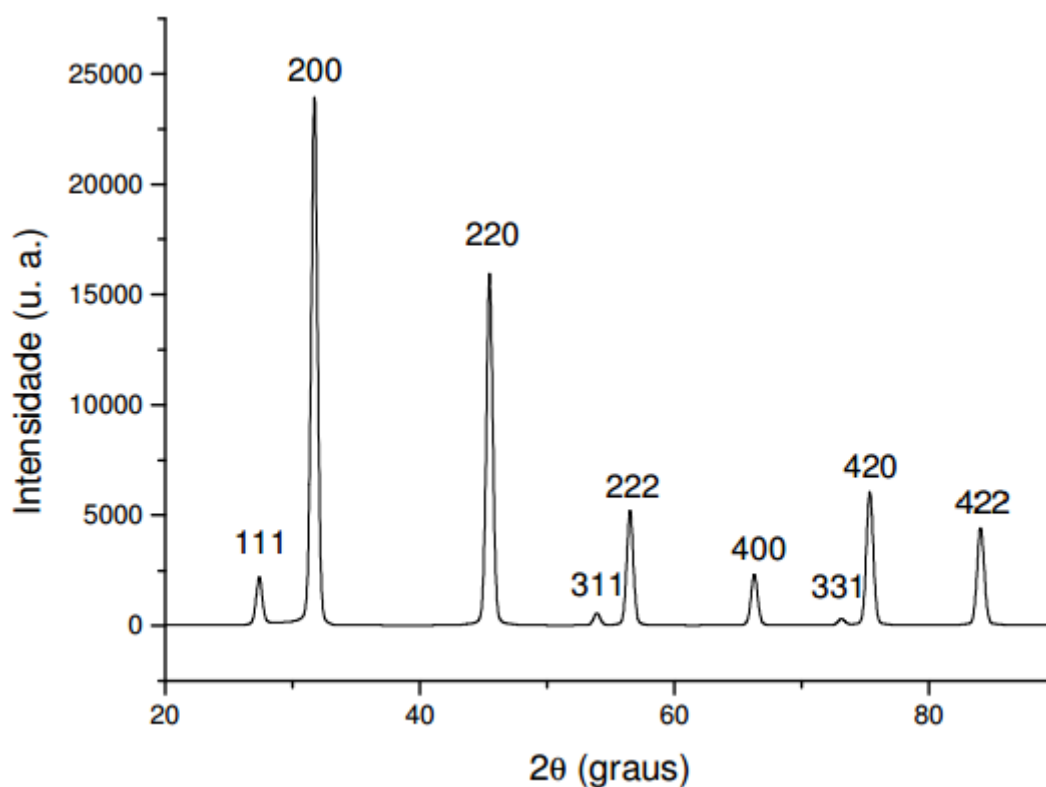


Figura (3.13) Difratograma do NaCl (Bleicher e Sasaki, 2000)

A geometria dos cristais

O fato de os cristais funcionarem como redes de difração para os Raios X viabiliza a identificação de substâncias cristalinas por meio do uso desta radiação. Assim sendo, aqui será apresentada uma breve revisão da geometria dos cristais.

Segundo Cullity (1978), um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em um padrão periódico tridimensional. Entretanto, nem todos os sólidos são cristalinos, alguns são amorfos, como o vidro, e não têm estrutura de átomos regular.

Quando se pensa em cristais, é frequentemente conveniente ignorar os átomos que o compõe e seus arranjos periódicos no espaço, e pensá-los, ao invés, como um conjunto de pontos de posição fixa formando uma estrutura ou esqueleto sobre o qual o cristal é construído, como visto na Figura 3.14. Nesse contexto, dois conceitos são essenciais para entender essa estrutura do cristal: rede cristalina e célula unitária. De acordo com da Silva (2013), rede cristalina é um objeto puramente matemático, um cristal, objeto físico, é o resultado da colocação dos átomos, íons ou moléculas nos pontos da rede cristalina. Célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, ou seja, um cristal é formado por diversas células unitárias idênticas arranjadas tridimensionalmente.

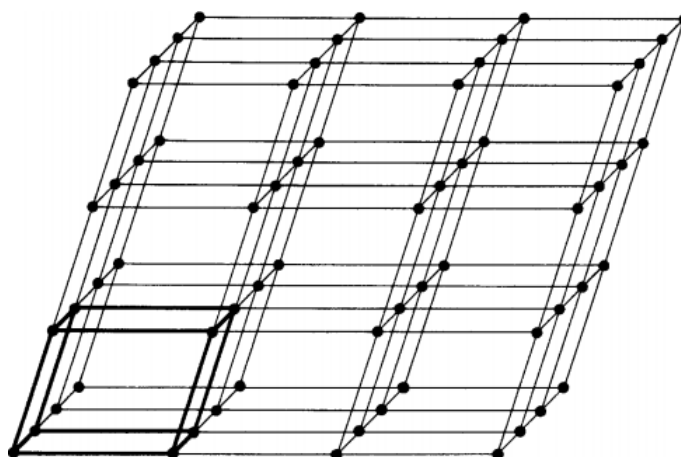


Figura (3.14) Rede cristalina e célula unitária em destaque no canto inferior esquerdo (Cullity, 1978).

O tamanho e formato das células unitárias pode ser descrito por três vetores unitários, chamados eixos cristalográficos, a, b e c , desenhados a partir de um dos cantos da célula como sua origem. As células também podem ser descritas em termos de seus comprimentos (a, b e c) e ângulos entre eles (α, β e γ), Figura 3.15 (Cullity, 1978). Esses comprimentos e ângulos são conhecidos como parâmetros de rede da célula unitária.

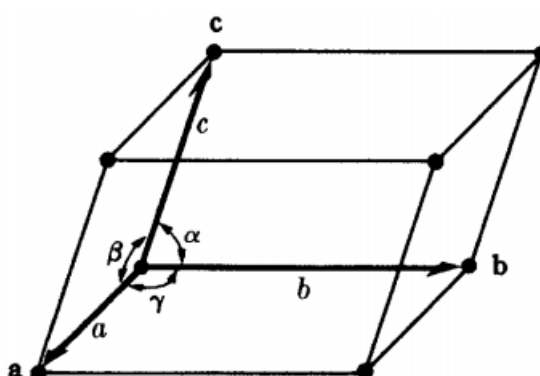


Figura (3.15) Célula unitária (Cullity, 1978).

3.2.3 O Difratorômetro de Raios X

Os equipamentos de medição são construídos na geometria parafocal Bragg-Brentano, e seu arranjo geométrico pode consistir de um goniômetro horizontal ($\theta - 2\theta$) ou vertical ($\theta - 2\theta$ ou $\theta - \theta$).

Para a geometria $\theta - 2\theta$ o goniômetro se move com velocidade angular 2θ /passo sobre o eixo principal e a amostra se move com metade desta velocidade angular θ /passo. O raio do círculo do goniômetro é fixo e apresenta distâncias iguais do tubo gerador de Raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção, como representado na Figura 3.16 (Ratkovski,

2015).

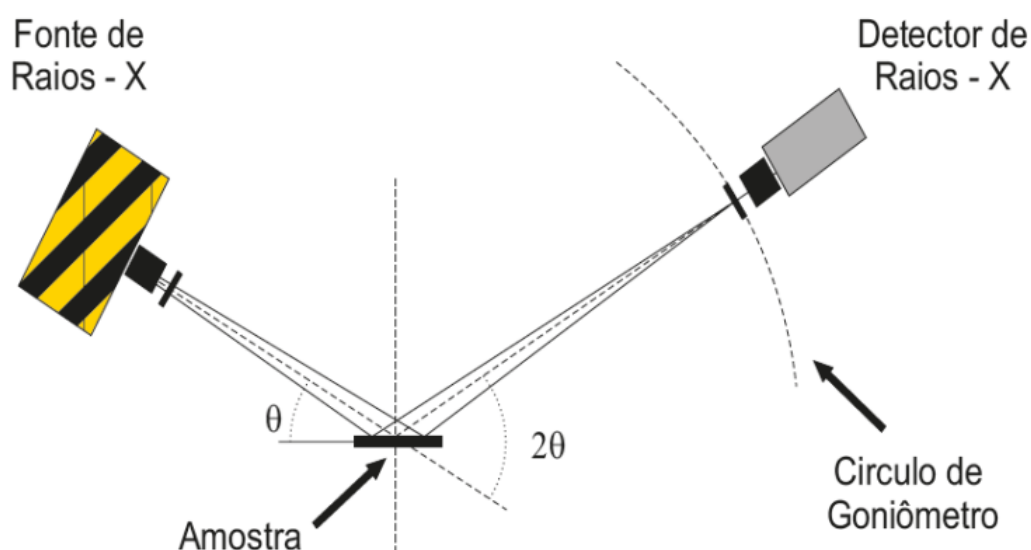


Figura (3.16) Representação da geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de Raios X (Ratkovski, 2015).

A medida de difração de Raios X de uma amostra se dá por meio da varredura angular do feixe difratado. Um detector recebe o feixe difratado e o registra no difratograma - gráfico da intensidade em função do ângulo.

3.3 A Espectrometria de Fluorescência de Raios X - FRX

A FRX é uma técnica amplamente utilizada para determinação de rotina de elementos principais bem como um grande número de elementos-traço geoquimicamente importantes em amostras geológicas (Potts e Webb, 1992). O princípio de funcionamento é baseado na excitação dos átomos da amostra por Raios X de alta energia, seguido pela emissão de fótons característicos com uma certa energia, bem correlacionado ao número atômico, Z , de cada elemento. A determinação da energia (ou comprimento de onda) do fóton emitido permite uma análise qualitativa e a determinação da quantidade de fótons característicos emitidos permite uma análise quantitativa (Strelj et al., 1999). Além de rápida, acurada e capacitada a identificar diversos elementos, a FRX é um método não destrutivo, porém também possui suas restrições. Tipicamente o elemento mais leve que pode ser analisado é o Berílio ($Z = 4$), porém devido às limitações instrumentais, frequentemente é difícil quantificar elementos mais leves que o Sódio ($Z = 11$) (Clapera, 2006).

De acordo com Clapera (2006), Raios X são produzidos quando elétrons são desacelerados repentinamente ou quando ocorre transição de elétrons entre os baixos níveis energéticos

atômicos. Aquele produzido pela desaceleração de elétrons é chamado Raio X *Bremsstrahlung* e é caracterizado por uma distribuição contínua de radiação que torna-se mais intensa à medida que amplia-se o bombardeamento de elétrons sobre o alvo *apud* Carvalho et al. (2015). Já o segundo tipo, os Raios X característicos, ocorre quando um elétron é ejetado de uma camada interna do átomo através do Raio X que incide sobre a amostra e para ocupar a vacância criada, um elétron de uma camada mais externa toma seu lugar, emitindo Raios X característicos nessa transição.

3.3.1 Princípios da Fluorescência de Raios X

Quando amostras são excitadas por um feixe primário de Raios X, a interação de fótons de Raios X com átomos causa ionização dos elétrons das camadas internas através do chamado efeito fotoelétrico, causando o deslocamento do elétron e a criação de uma vacância. Neste estado excitado, o átomo é instável e decai quase que instantaneamente para uma configuração eletrônica mais estável através da transição de um elétron de uma camada mais externa para preencher o vazio causado pela ionização (Potts e Webb, 1992). O excesso de energia, liberado quando o elétron passa para a camada mais interna, é emitido como um fóton de "fluorescência" de Raio X secundário cuja energia discreta corresponde à diferença de energia entre as duas camadas envolvidas na transição. A radiação emitida pela amostra revela as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra.

Os Raios X característicos são rotulados como K, L, M ou N para denotar suas camadas de origem. Outra designação α , β ou γ é feita para demarcar os Raios X originados da transição de elétrons das camadas superiores. Assim, um Raio X K_α é produzido através da transição de um elétron da camada L para a camada K, e um K_β é produzido através da transição de um elétron da camada M para a camada K etc (AMPTEK, 2015).

As figuras a seguir (Figuras 3.17 e 3.18) exemplificam o processo de fluorescência em um átomo de Titânio.

O efeito Auger

Quando Raios X primários provenientes de uma fonte interagem com a amostra, os seguintes efeitos podem ocorrer: Absorção (Fluorescência de Raios X e Efeito Auger), Raios X espalhados e Raios X transmitidos.

A emissão Auger ocorre quando o Raio X característico liberado na transição de elétrons é absorvido dentro do próprio átomo durante o caminho de saída, ionizando o átomo em uma camada exterior. Portanto, mais uma vez, de acordo com Oliveira (2011), o átomo ionizado

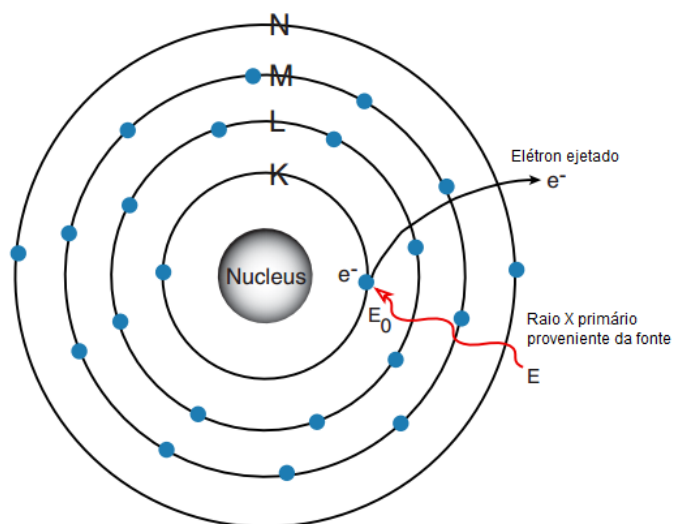


Figura (3.17) Um elétron da Camada K é ejetado do átomo através da excitação por um Raio X primário proveniente de uma fonte, criando uma vacância (modificado de AMPTEK, 2015).

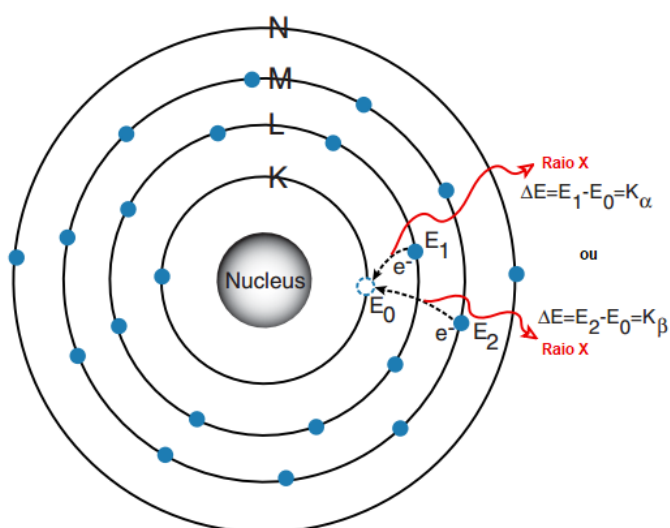


Figura (3.18) Um elétron das camadas L ou M salta para preencher o vazio. No processo, ele emite Raio X característico único para esse elemento (modificado de AMPTEK, 2015).

torna-se uma fonte de radiação. Ainda segundo o mesmo autor, por causa do Efeito Auger, nos níveis mais energéticos dois ou mais vazios podem ser criados (Figura 3.19).

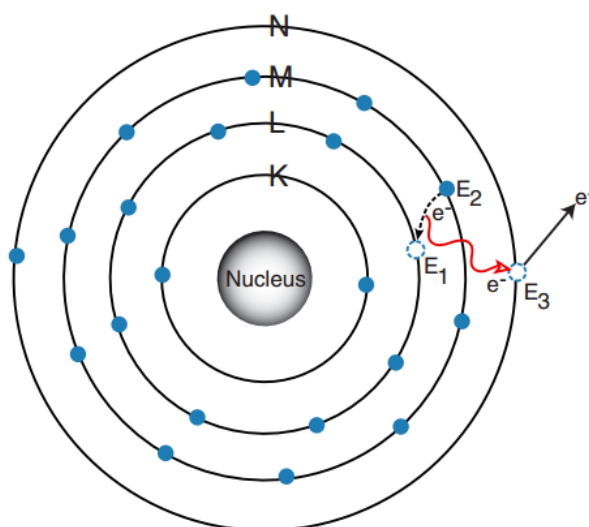


Figura (3.19) A energia de excitação do interior do átomo é transferida para um dos elétrons exteriores, ejetando-o do átomo (modificado de AMPTEK, 2015).

Conforme a autora Clepara (2006), a razão pela qual o efeito Auger é mais comum em elementos de baixo número atômico (Z) é porque seus elétrons estão frouxamente ligados e seus Raios X característicos são mais facilmente absorvidos.

3.3.2 O espectrômetro de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios X - EDX

Neste tipo de espectrômetro, utiliza-se os Raios X para excitar diretamente a Fluorescência de Raios X da amostra (Figura 3.20). Todos os sinais de Fluorescência de Raios X são medidos simultaneamente por um detector. Este detector, por sua vez, divide as diferentes energias e executa uma soma cumulativa para formar um espectro de intensidade *vs* energia (Bruker, 2013).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, utilizando um feixe de elétrons ao invés dos fótons usados em um microscópio óptico convencional, possibilitando aumentos de 300.000 vezes ou mais, mantendo a profundidade de campo compatível com a análise de superfícies rugosas.

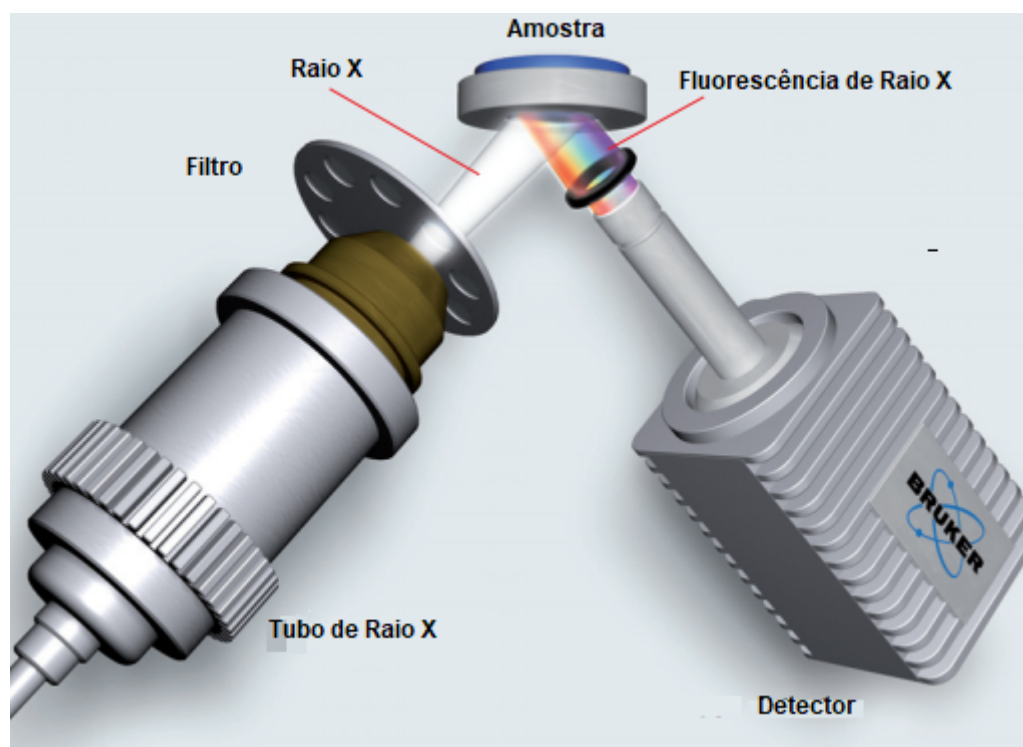


Figura (3.20) Esquema mostrando o funcionamento e posicionamento de cada elemento no XRF (modificado de Bruker, 2013).

O primeiro trabalho reconhecido descrevendo o conceito de um MEV é o de Knoll (Knoll, 1935). Mais tarde, Von Ardenne (1938) construiu um microscópio eletrônico de varredura e transmissão (STEM) adaptando as bobinas de varredura a um microscópio eletrônico de transmissão (Dedavid et al., 2007). Desde então várias modificações foram introduzidas, incluindo a construção do primeiro microscópio eletrônico de varredura para amostras espessas produzido pela RCA em 1942 utilizando o detector de elétrons secundários para obter a imagem, contudo a resolução desse era inferior àquela do microscópio ótico. Somente em 1965 que foi construído o primeiro MEV comercial pela *Cambridge Scientific Instruments*.

3.4.1 Princípio de funcionamento

O princípio do microscópio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido,

operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (Dedavid et al., 2007).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (Dedavid et al., 2007).

3.4.2 Interações elétron - amostra

As interações entre os elétrons e o material analisado fornecem informações valiosas a respeito da topografia, composição, cristalografia, dentre outras quando detectadas. Essas interações estão divididas em duas classes:

- Espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem alterar suas energias cinéticas. Responde pelo fenômeno dos elétrons retroespalhados; e
- Espalhamento não-elástico: compreende as diferentes interações entre material e elétron onde há perda de energia do último para o primeiro, permitindo a geração dos elétrons secundários, elétrons Auger, Raios X e catodoluminescência.

Elétrons Retroespalhados - *Backscattering electrons (BSE)*

Compreende espalhamento elástico de elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente (Kahn, 200-?). Possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário.

O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (Dedavid et al., 2007).

Elétrons Secundários - *Secondary Electrons (SE)*

Englobam todos os elétrons com energia inferior a 50eV. Essencialmente, compreendem os elétrons da camada de valência perdidos que, face a sua baixa energia, emergem das proximidades da superfície da amostra. Possibilitam a visualização da topografia da amostra com elevada profundidade de foco.

A Figura 3.21 demonstra a interação entre o volume da amostra e o feixe de elétrons.

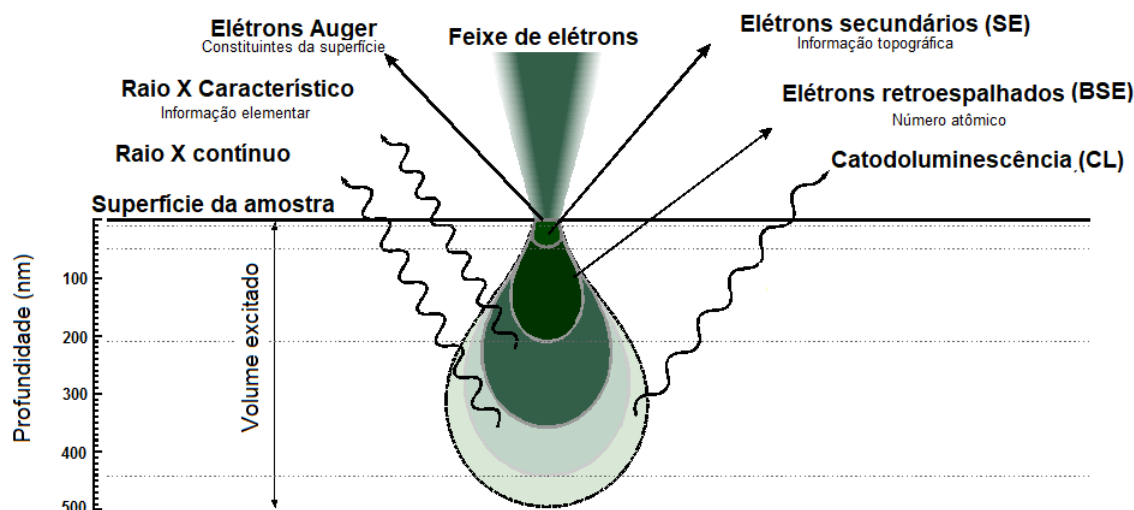


Figura (3.21) Interação entre o volume da amostra e o feixe de elétrons durante a Microscopia Eletrônica de Varredura com os diversos sinais produzidos (modificado de Lu, 2016)

3.4.3 Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura

A coluna do microscópio eletrônico contém um “canhão de elétrons”, o qual é constituído por um cátodo (fonte de elétrons), o cilindro de Wehnelt (condensador), um ânodo, o sistema de focalização, a unidade de varredura, a câmara da amostra, o sistema de detectores e o sistema de vácuo, representados na Figura 3.22 (Ratkovski, 2015).

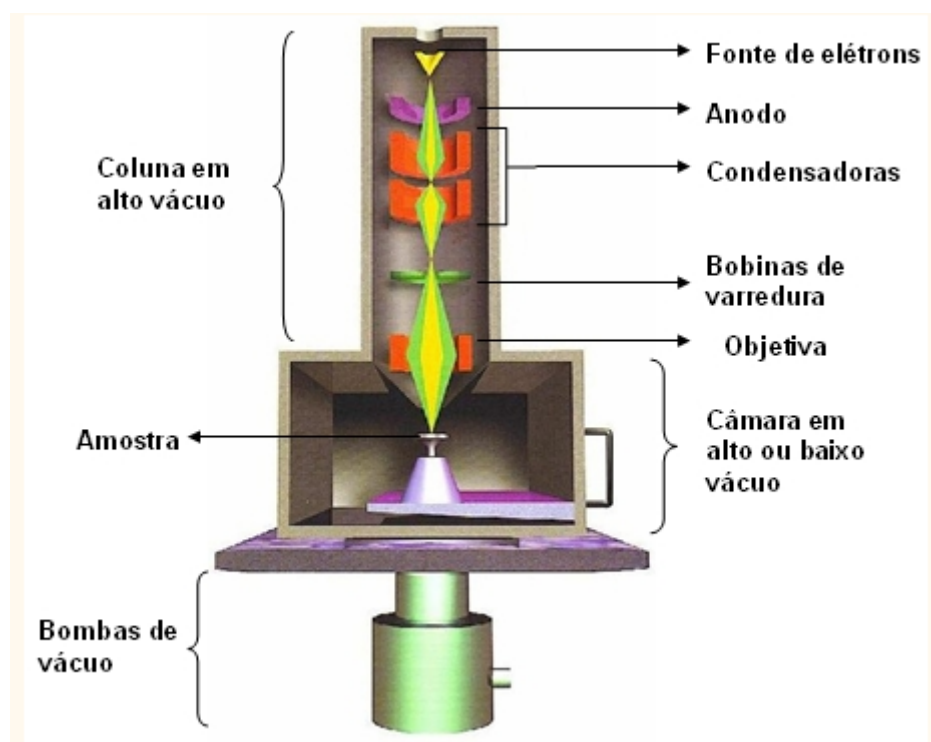


Figura (3.22) Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: LFF - USP ²

3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS

A espectrometria de Raios X é uma das técnicas mais comuns implementadas em MEV para microanálise. A Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDS) é uma dessas técnicas nas quais os Raios X característicos gerados a partir da interação feixe-amostra de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra na forma de espectros (histogramas) onde elementos individuais podem ser identificados. Os picos nos espectros de EDS correspondem a linhas de Raios X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química quantitativa das amostras.

Em uma análise de EDS, toda a gama de energias de Raios X característicos é medida simultaneamente, ademais, dados EDS podem ser coletados simultaneamente sem comprometer qualquer técnica.

²Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/lff/mev.html>>, acesso 18 de abril de 2019.

4

Materiais e Métodos

4.1 Aquisição e tratamento das amostras

Os testemunhos (*plugs*) foram amostrados de blocos retirados do Mb. Tauá da Fm. Candéias que aflora às margens da BR-101 (Figura 4.1), na cidade de Alagoínhas – BA. Para a realização da referida amostragem foram necessárias duas etapas de campo.

Na primeira etapa, tentou-se extrair os *plugs* diretamente nos respectivos afloramentos. Entretanto, essa maneira não resultou em amostras utilizáveis, pois a perfuratriz utilizada necessita de água para operar, que em contato com os folhelhos, terminava por dissolvê-los. Em vista deste obstáculo, alguns blocos foram coletados para tentar diferentes abordagens de retirada das amostras. As rochas foram levadas a uma oficina, e amostradas com sucesso



Figura (4.1) Afloramento do Mb. Tauá da Fm. Candéias às margens da BR-101 na cidade de Alagoínhas - BA. Nesta mesma figura é visto o contato entre o topo da Formação Água Grande e o Membro Tauá.

utilizando uma serra copo acoplada a uma furadeira de bancada e também a uma furadeira convencional (Figura 4.2).



Figura (4.2) Furadeira de bancada com serra copo (amarela) acoplada para perfurar o folhelho.

Outros blocos de amostras foram coletados em uma segunda etapa de campo com o intuito de se aumentar a amostragem das formações estudadas. Para estas amostras foram utilizadas serras copo de 2,3 cm e de 2,7 cm de diâmetro interno, sendo que a segunda foi adotada após os desgastes da primeira (Figura 4.3).

Algumas das dificuldades encontradas na extração foram: estabilização do bloco rochoso, velocidade de rotação adequada, amostras presas nas brocas que precisaram ser destruídas, broca presa ao bloco, interface entre duas camadas que resultava na quebra do testemunho, fragilidade da própria rocha, dentre outras.

No total foram adquiridas 15 (Figura 4.4) amostras que variam em comprimento e diâmetro (Figura 4.5) em função das diferentes brocas utilizadas durante o processo.



Figura (4.3) Serra copo diamantada - segunda serra adotada - acoplada à furadeira convencional.

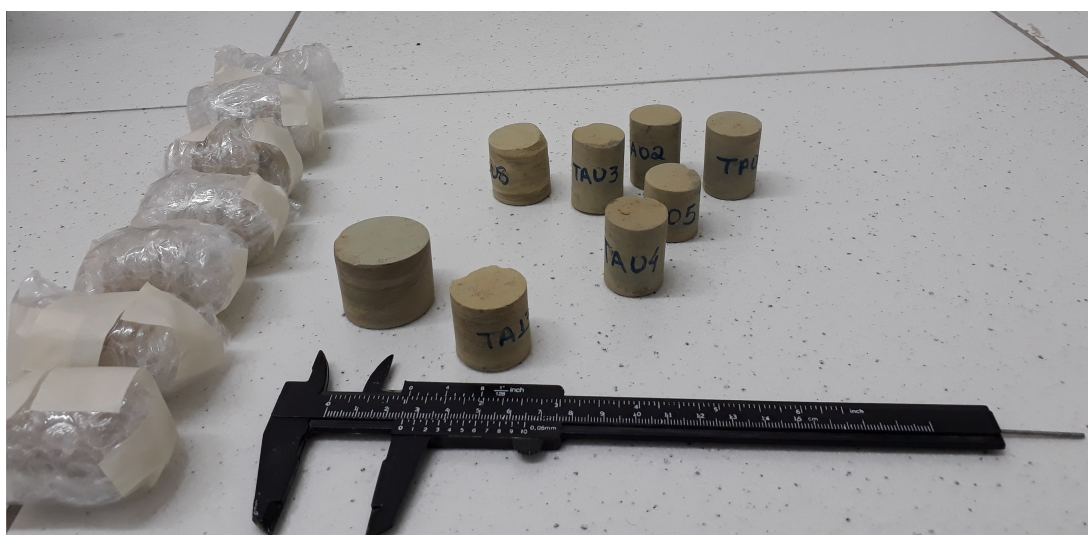


Figura (4.4) Testemunhos do Mb. Tauá com diferentes diâmetros e tamanhos de comprimento.



Figura (4.5) a) Amostra TA07 vista da perspectiva de seu comprimento. b) Amostra TA07 vista da perspectiva do seu diâmetro.

4.2 Ressonância Magnética Nuclear

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Petrofísica do Observatório Nacional – Lab-PetrON, localizado no Rio de Janeiro – RJ. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro *MARAN Ultra 2MHz* da *Oxford Instruments* (Figura 4.6) e os dados foram processados no *software GIT System Advanced* da empresa *Green Imaging Technology*.

A primeira etapa consistiu em pesar e medir o diâmetro e comprimento das amostras (Tabela 4.1). Posteriormente, elas foram envolvidas em plástico filme e colocadas dentro do aparelho se certificando sua centralização em relação ao campo magnético (Figura 4.7). As distribuições do tempo de relaxação transversal, T_2 , e os mapas $T_1 - T_2$ das 15 amostras em seu estado nativo foram adquiridos com os parâmetros da Tabela 4.2.



Figura (4.6) MARAN Ultra 2MHz - Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear - Equipamento do Observatório Nacional.

Amostra	Massa (g)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)
TA01	30,668	3,372	2,368
TA02	31,041	3,419	2,553
TA03	32,324	3,582	2,330
TA04	29,971	3,352	2,347
TA05	24,250	2,671	2,369
TA06	46,887	3,606	2,767
TA07	49,532	3,320	3,005
TA08	34,884	3,014	2,716
TA09	32,487	2,839	2,704
TA10	32,743	2,999	2,787
TA11	33,679	2,772	2,795
TA12	34,084	3,111	2,725
TA13	29,546	2,664	2,722
TA14	62,996	3,101	3,529
TA15	59,860	2,873	3,559

Tabela (4.1) Tabela com os valores médios das massas e dimensões (comprimento e diâmetro) das amostras de folhelho.



Figura (4.7) Centralização da amostra já envolvida em plástico e pronta para ser posta no espectrômetro.

RD(ms)	500
Scan	128
TAU(μ s)	103
T_{2max} (ms)	168,75
Number of Steps	30
T_{1max} (ms)	168,75
N_{echos}	4090
Tempo	1h44m

Tabela (4.2) Parâmetros utilizados no equipamento de Ressonância Magnética para medição de $T_1 - T_2$ das 15 amostras de folhelho do Membro Tauá.

4.2.1 Limpeza e saturação

Como os valores de porosidade obtidos para as amostras em estado nativo não correspondem à realidade, pois contemplam apenas os poros já preenchidos com água em relação ao volume total da amostra, o procedimento consecutivo consistiu na limpeza da amostra para permitir sua saturação. Desta maneira, é possível obter a porosidade verdadeira das amostras utilizando-se da técnica da Ressonância Magnética Nuclear.

Iniciou-se o processo de limpeza das amostras com metanol e tolueno, que não se concluiu devido à sua fácil fragmentação. De maneira similar o procedimento de saturação foi tentado, mas abortado ao se notar a fragmentação das amostras.

4.3 Porosidade e Permeabilidade

Devido à impossibilidade de se obter a porosidade via RMN, lançou-se mão do método da porosidade a gás. Juntamente a essa, os valores de volume do espaço poroso, densidade de grãos e permeabilidade também foram mensurados.

A porosidade e a permeabilidade foram medidas também no LabPetrON, respectivamente, nos aparelhos *ULTRA PORE 300* e *ULTRA PERM 500* (Figura 4.8) da fabricante *Core Lab* sob uma pressão confinante de 500 psi. Para tal, algumas amostras foram descartadas e outras passaram por readequação de tamanho com o objetivo de se encaixarem nas luvas dos porta amostras dos instrumentos. As amostras TA06 a TA13 tiveram redução de diâmetro e foram refacadas, de maneira a deixá-las mais planas. Posteriormente foram medidas e pesadas e seus valores estão apresentados na Tabela 4.3.



Figura (4.8) *ULTRA PORE 300* à esquerda e *ULTRA PERM 500* à direita. Equipamentos dotados de porta-amostras que operam até a pressão de 10.000psi.

Amostra	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)	Massa (g)
TA06	2,558	3,452	36,863
TA07	2,571	3,235	34,978
TA08	2,574	2,472	25,392
TA09	2,580	2,556	25,496
TA10	2,564	2,715	24,926
TA11	2,566	2,605	26,453
TA12	2,575	2,853	28,015
TA13	2,570	2,317	22,644

Tabela (4.3) Médias da massa e dimensões das amostras TA06 a TA13 depois de redimensionadas para se adequar ao *core holder* do porosímetro e permeâmetro.

Primeiramente, os valores da Tabela 4.3 serviram como parâmetros de entrada para medição do volume de grãos da amostra e também da densidade de grãos. O procedimento foi repetido três vezes para cada amostra no aparato mostrado pela Figura 4.9.

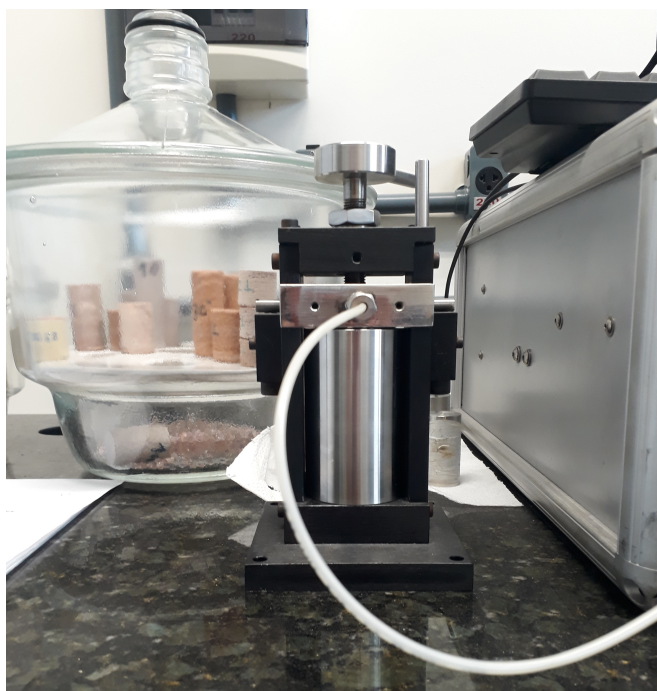


Figura (4.9) Câmara - matrix cup - utilizada para as medições de densidade e volume de grãos.

4.4 Difractometria de Raios X

Para analisar a composição das amostras, e proporção relativa qualitativa de cada componente, a técnica de Difractometria de Raios X foi aplicada às amostras TA06, TA07, TA08, TA09, TA10, TA11, TA12, TA13. Os experimentos foram executados no Laboratório de Difractometria de Raios X – Professor Tessandro Monteiro do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia em um difratômetro da *Rigaku* mostrado na Figura 4.10.

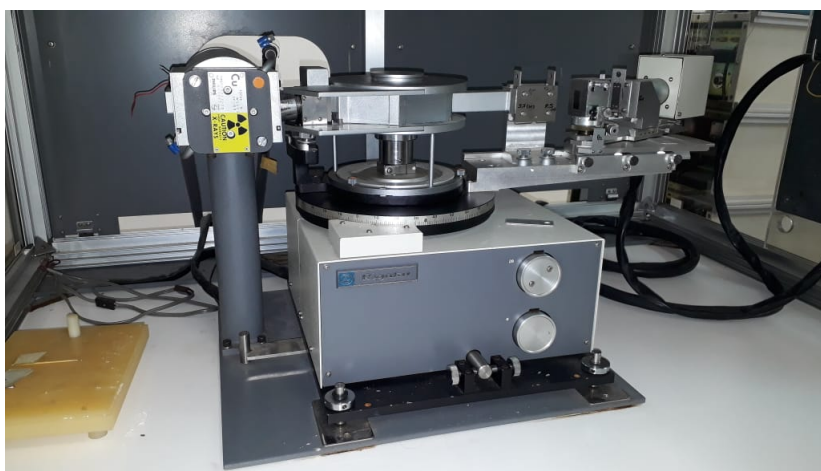
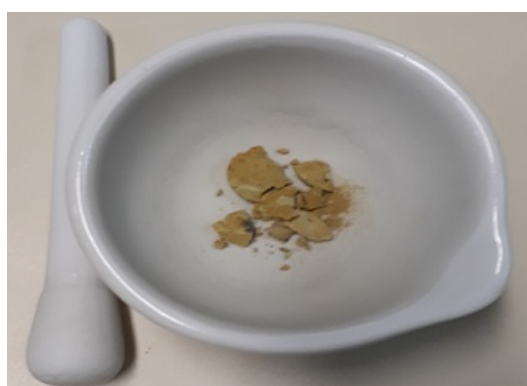


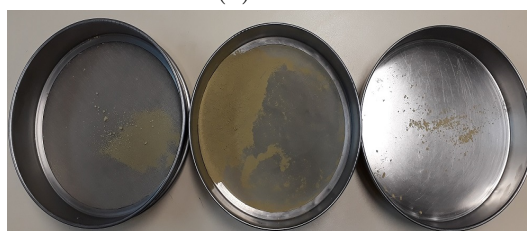
Figura (4.10) Visão aproximada do Difratômetro de Raios X (*Rigaku*).

4.4.1 Estudo aprofundado

A caracterização das amostras por Difração de Raios X foi repetida para as amostras TA06 a TA13, além do mais, as amostras TA14 e TA15 foram adicionadas à análise. O experimento foi executado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia - IFBA. Para tanto, um pedaço de cada amostra foi extraído, macerado e peneirado em uma peneira de 270 *mesh*¹ (Figura 4.11) antes de ser analisado. O equipamento utilizado foi o *MAXima_X XRD-7000* da *Shimadzu*. A voltagem e corrente utilizada foram de 40kV e 30mA respectivamente, a varredura foi entre 3 e 60° e a velocidade do goniômetro foi de 2°/min.



(a)



(b)

Figura (4.11) a) Amostra pronta para ser macerada em recipiente próprio. b) Peneiras utilizadas para selecionar apenas as partículas de tamanho igual inferior ao da malha de 270 *mesh*.

4.5 Fluorescência de Raios X

O estudo petrofísico quantitativo dos folhelhos quanto sua composição química foi feito através do método da Fluorescência de Raios X no espectrômetro *S2 RANGER* da *Bruker*

¹Abertura de uma peneira de 270 *mesh* equivale a 0,053mm.

(Figura 4.12) no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia - IFBA. As amostras TA06 a TA15 foram analisadas, no entanto, somente as amostras TA14 e TA15 possuíam diâmetro compatível com o aparelho, por isso as amostras TA06 a TA13 foram cortadas perpendicularmente ao seu comprimento, resultando em pastilhas de aproximadamente 0,5 cm de espessura. Depois foram colocadas em uma prensa junto ao ácido esteárico puro para produzir pastilhas mais largas (Figura 4.13). O ácido esteárico não produz sinal detectável pelo equipamento, portanto não interferiu nos resultados finais mostrados na Tabela 5.5.

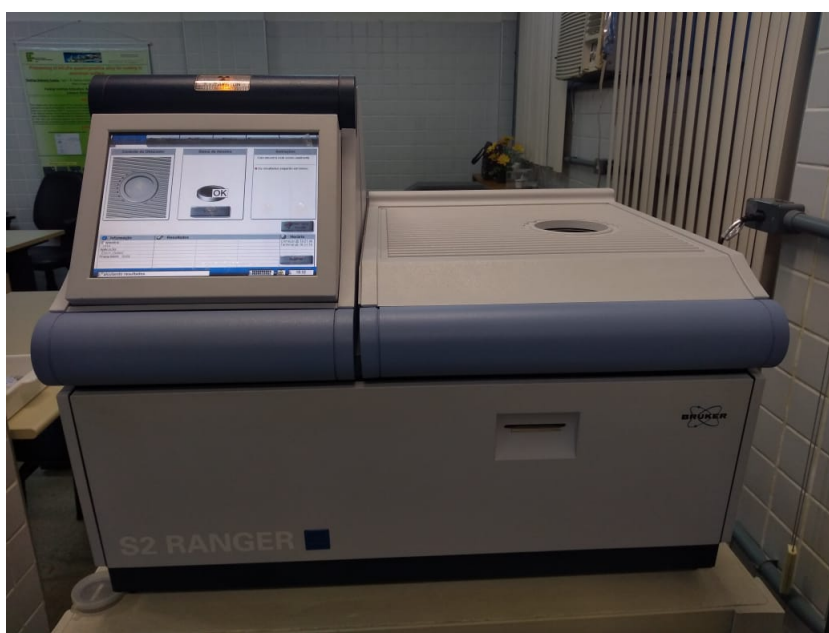


Figura (4.12) Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo *S2 RANGER* da *Bruker*.

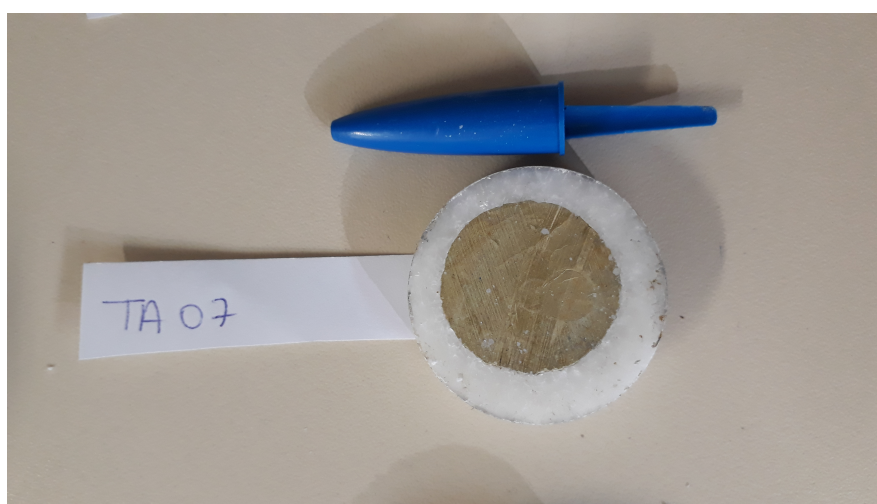


Figura (4.13) Pastilha feita a partir de uma seção transversal da amostra TA07 juntamente com ácido esteárico puro para satisfazer o diâmetro adequado do equipamento de Fluorescência de Raios X.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A última análise de cunho qualitativo e semi-quantitativo foi a MEV. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia a - IFBA.

Primeiro, as amostras foram reduzidas para dimensões de cerca de 1cm de aresta (Figura 4.14) e foram colocadas em uma estufa à temperatura de 110°C por 5 horas para retirar a umidade - passo importante para permitir a formação de vácuo na câmara do microscópio. Então foram metalizadas com uma fina camada de ouro (cerca de 5nm) no metalizador *Q150R ES* da *Quorum* (Figura 4.15) e levadas ao MEV, aparelho do modelo *VEGA 3 LMU* da *TESCAN*.



Figura (4.14) Amostras cortadas nas especificações exigidas do Microscópio de Varredura Eletrônica.

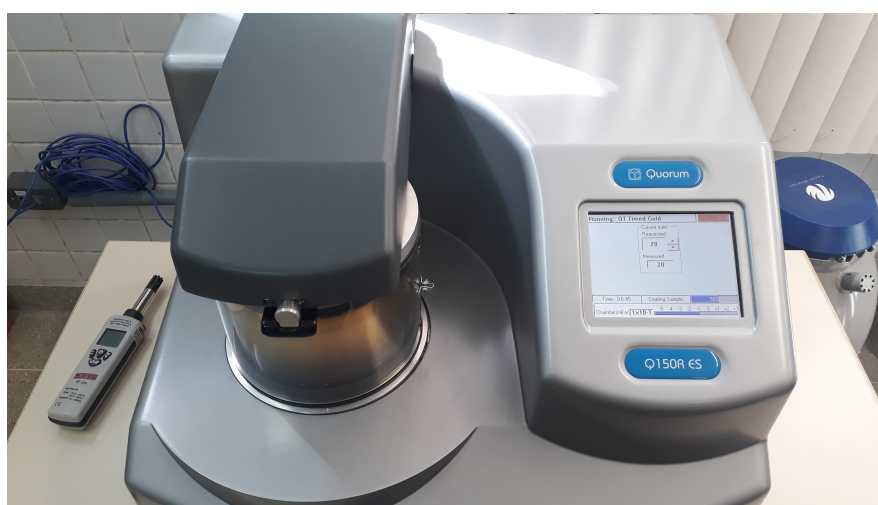


Figura (4.15) Metalizador *Q150R ES* da *Quorum*.

As amostras estudadas foram as TA06, TA07, TA08, TA09, TA09, TA10, TA11 e TA13. As

demais retiveram muita umidade apesar do tempo em que estiveram na estufa e impossibilitaram a formação de vácuo na câmara do equipamento visto na Figura 4.16.

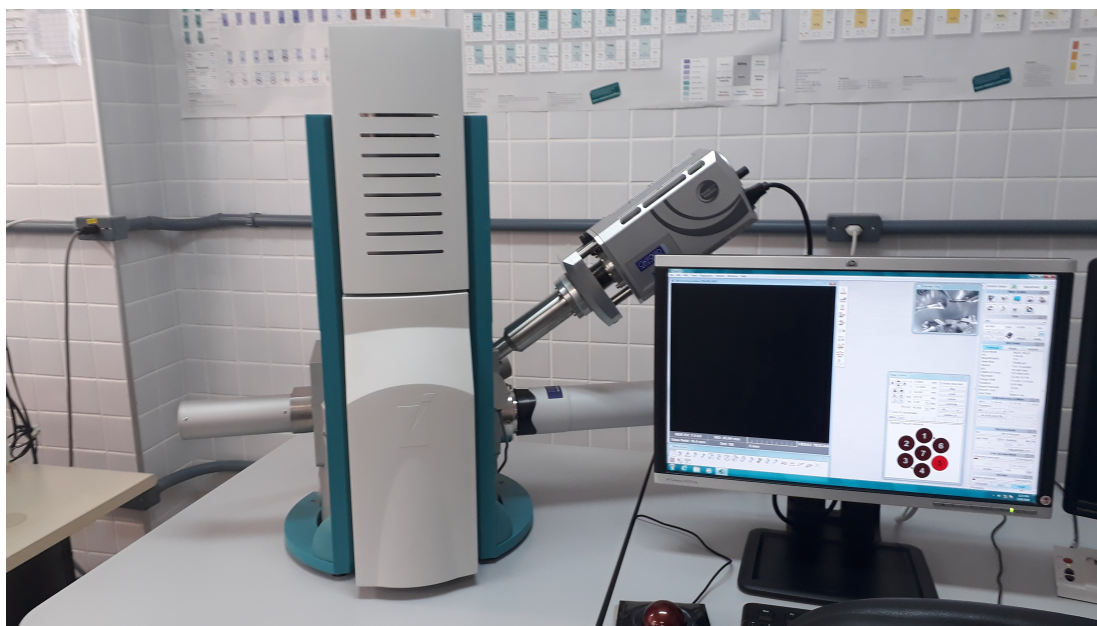


Figura (4.16) Microscópio eletrônico de varredura, modelo *VEGA 3 LMU* da *TESCAN*.

5

Resultados e Interpretações

5.1 Análise em Ressonância Magnética Nuclear

As distribuições de relaxação transversal estão individualmente mostradas, depois compiladas em um único gráfico. Todas elas mostram uma distribuição unimodal, o que indicaria poros do mesmo tamanho, com o pico no mesmo local, em aproximadamente $T_2 = 1\text{ms}$ (Figura 5.1). Esse valor de relaxação transversal aponta para a presença de água associada à argila em todas as amostras em estado nativo.

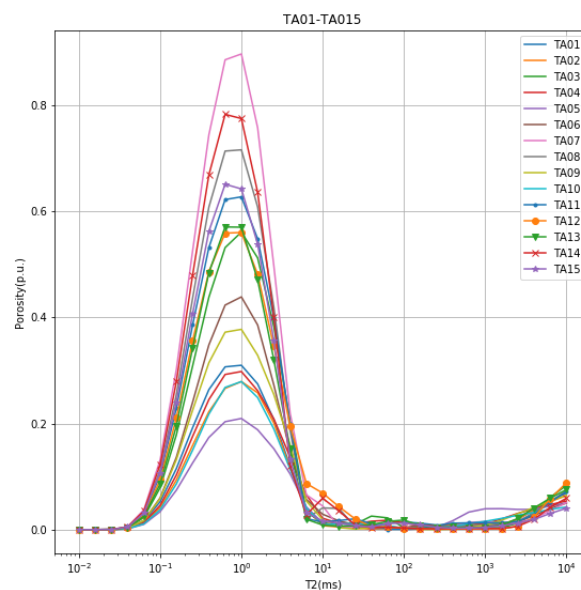


Figura (5.1) Distribuição do tempo de relaxação transversal (T_2) para as 15 amostras. Os picos coincidem em aproximadamente $T_2 = 1\text{ms}$. Poros pequenos são esperados.

A porosidade (ϕ) calculada em porcentagem (Tabela 5.1) corresponde apenas à porcentagem da amostra preenchidos com alguma população de hidrogênio e não à porosidade total da amostra.

TA	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
$\phi(\%)$	2,2	1,9	3,6	2,2	1,7	2,8	5,3	4,4	2,6	1,9	4,0	3,7	3,5	4,6	3,9

Tabela (5.1) Porosidades obtidas com o método da Ressonância Magnética Nuclear.

Para eliminar ambiguidades associadas à superposição dos sinais provenientes de diferentes populações de hidrogênio, os mapas bidimensionais foram gerados e interpretados de acordo com o proposto por Fleury e Romero-Sarmiento (2016) (Figuras 5.2 a 5.4). Mais uma vez, o sinal com pico em torno de $T_1 = T_2 = 1\text{ms}$ aparece consistentemente para todos os corpos analisados. Esses mapas confirmam de fato que o sinal é proveniente aparentemente apenas da água associada à argila.

Uma segunda interpretação para a ausência de sinais derivados de outras populações de hidrogênio, como por exemplo àquela associada à matéria orgânica, é que os parâmetros utilizados na aquisição foram inadequados devido às limitações do espectrômetro. A primeira hipótese levantada seria a frequência de operação do instrumento, que é considerada baixa em relação àquela utilizada por Fleury e Romero Sarmiento (2016), que foi de 23,7 MHz. Porém, essa hipótese é menos provável, uma vez que Valori et al. (2017) e Daigle et al. (2014) fizeram uso de espectrômetros de 2 MHz e obtiveram resultados positivos para presença de outras populações de hidrogênio. Portanto, uma hipótese mais provável é de que o tempo intereco desta aquisição, maior que $100\ \mu\text{s}$, foi demasiadamente longo e não permitiu a detecção de alguns sinais, pois é consideravelmente maior que aquele utilizado por Fleury e Romero-Sarmiento (2016), Valori et al. (2017) e Daigle et al. (2014), que foi da ordem de $50\ \mu\text{s}$.

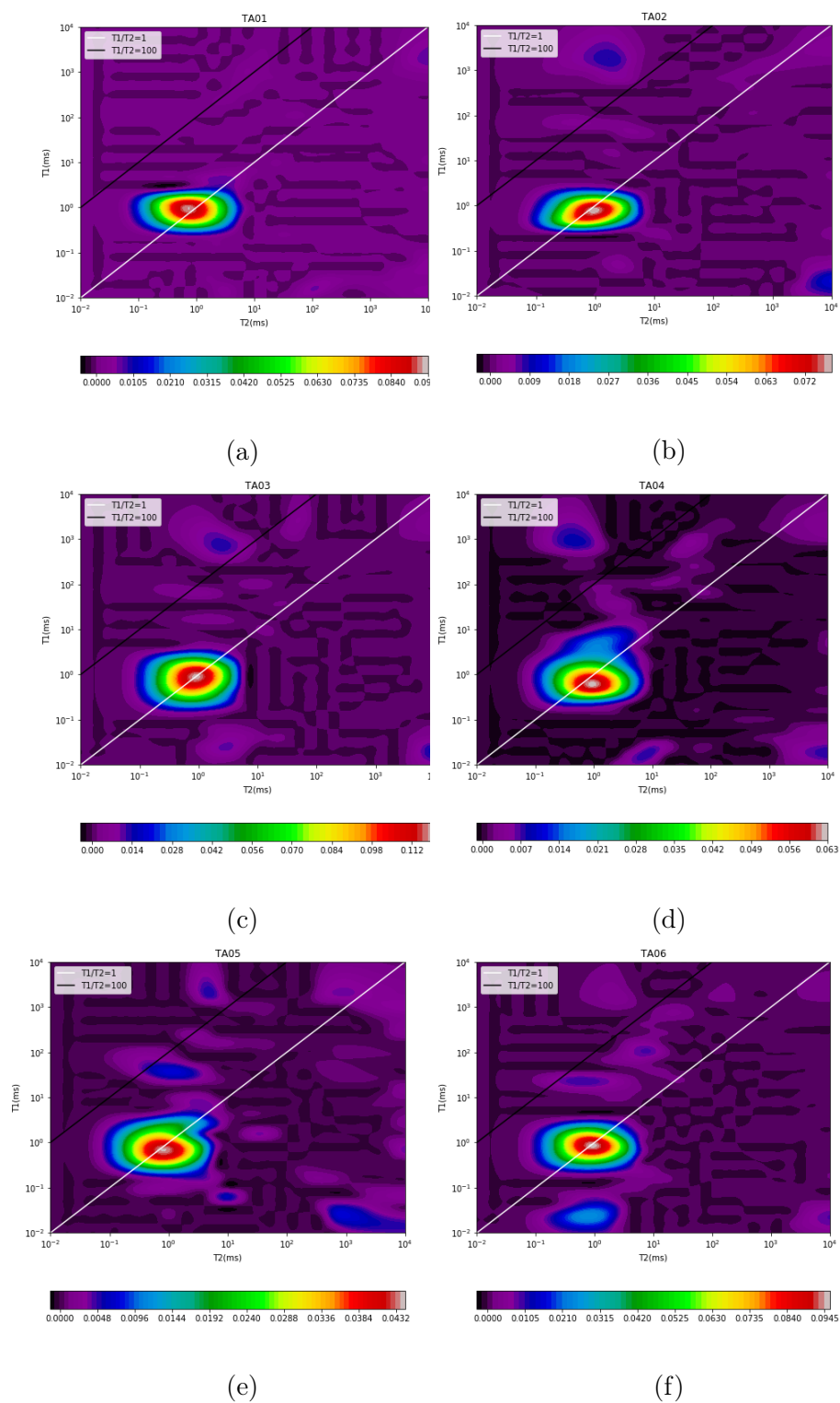


Figura (5.2) Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA01 a TA06. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1$ ms

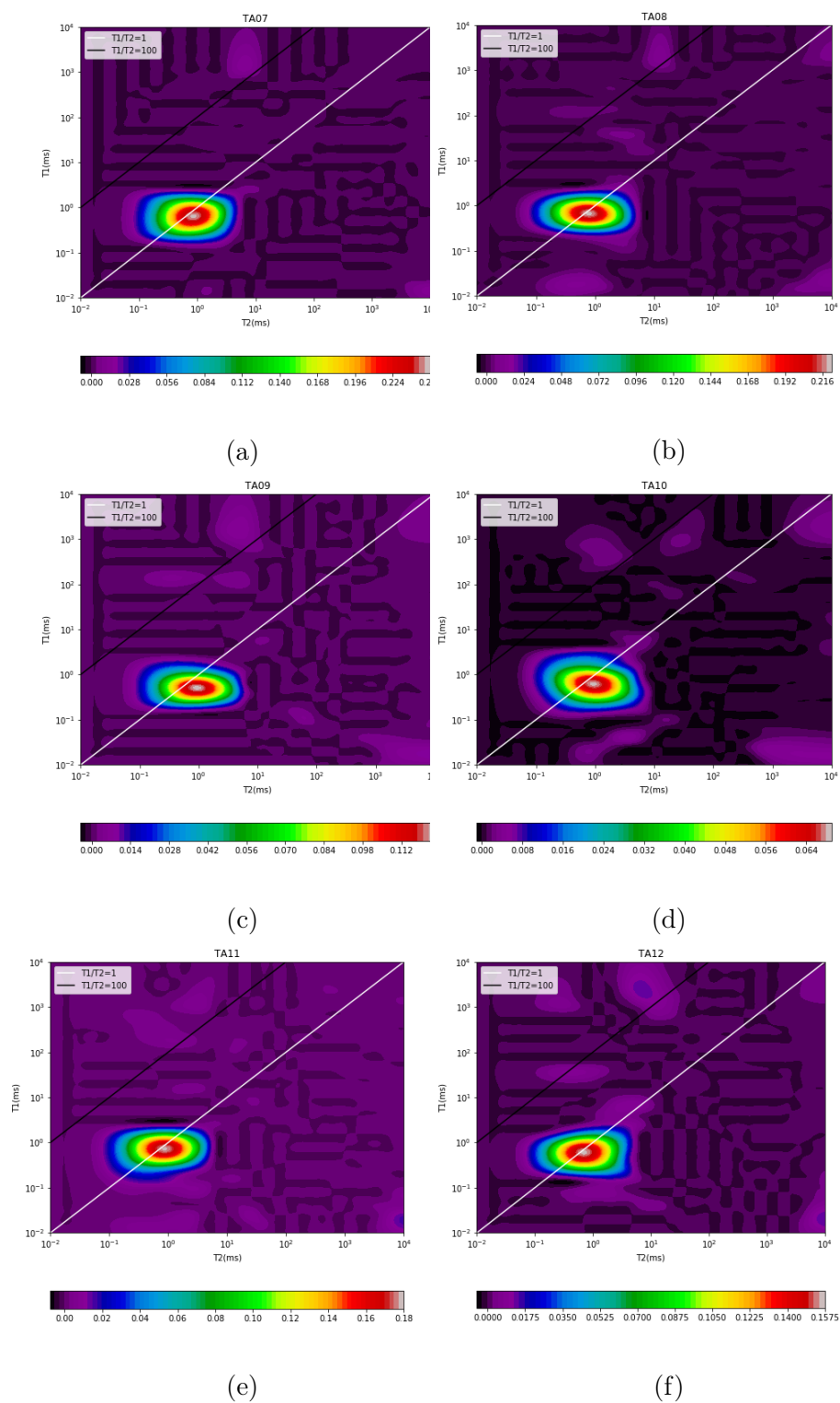


Figura (5.3) Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA07 a TA12. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1$ ms

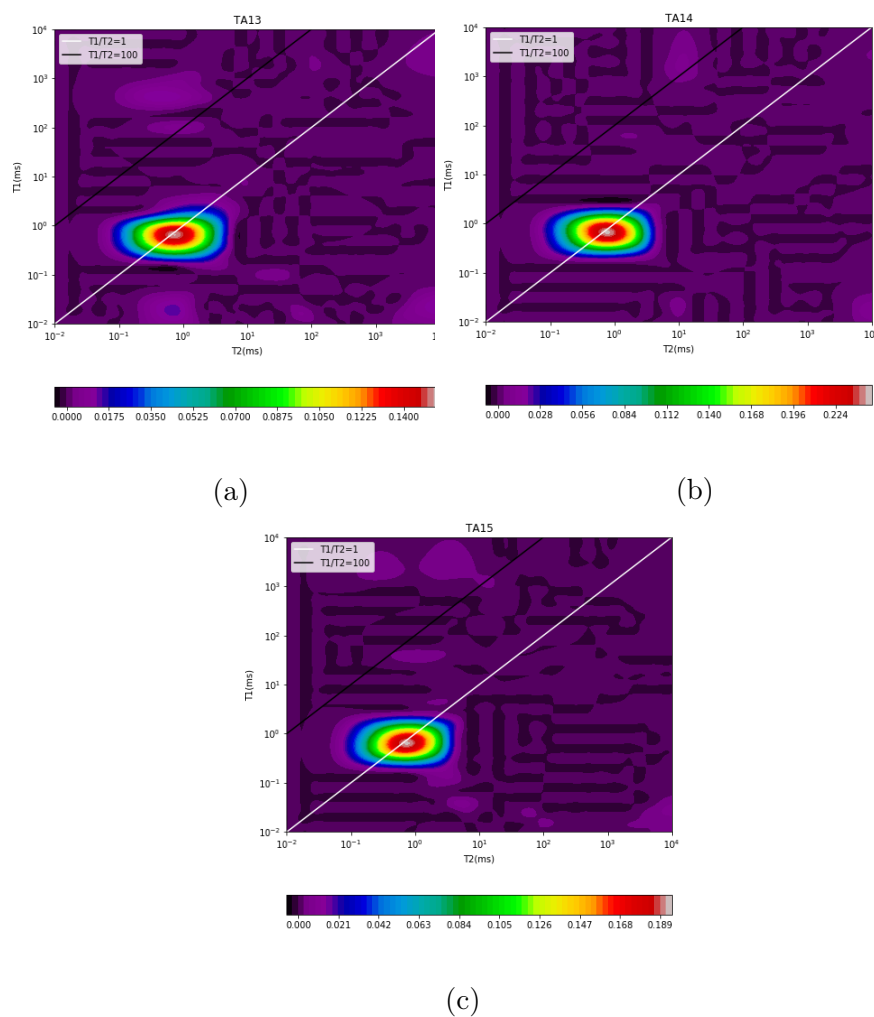


Figura (5.4) Mapa $T_1 - T_2$ da amostra das amostras TA13 a TA15. Pico em aproximadamente $T_1 = T_2 = 1\text{ms}$

5.2 Porosidade e Permeabilidade

As médias das densidades dos grãos obtidas através dos equipamentos de porosidade e permeabilidade a ar se encontram na Tabela 5.2. Esses valores de densidade dos grãos são coerentes com intervalo encontrados na literatura para minerais e argilominerais que podem constituir um folhelho em g/cm^3 : quartzo (2,6 - 2,65), illita (2,6 - 2,9), caulinita (2,6), esmectita (2,0 - 2,7).

Amostra	Volume de grãos (cm³)	Densidade de grãos (g/cm³)
TA06	14,097	2,615
TA07	14,921	2,344
TA08	9,830	2,583
TA09	9,552	2,669
TA10	9,318	2,675
TA11	10,856	2,345
TA12	10,582	2,648
TA13	8,893	2,547

Tabela (5.2) Médias do volume de grãos e densidade dos grãos das amostras TA06 a TA13.

A porosidade e a permeabilidade foram mensuradas três vezes para cada amostra e calculadas suas médias, que são apresentadas na Tabela 5.3.

Amostra	Vol. poros (cm³)	Poros (%)	Perm (md)
TA06	3,204	18,516	0,154
TA07	0,614	3,954	0,001
TA08	1,923	16,289	0,001
TA09	2,550	20,982	0,001
TA10	3,735	28,517	0,119
TA11	1,136	9,463	0,001
TA12	1,844	14,840	0,001
TA13	1,287	12,623	0,001

Tabela (5.3) Médias do volume de poros, porosidade e permeabilidade das amostras TA06 a TA13.

Nota-se que os valores de porosidade variam entre 3,954% e 28,517%, expressando a heterogeneidade do folhelho do Membro Tauá. A permeabilidade, por sua vez, só conseguiu ser aferida em duas amostras, TA06 e TA10, mostrando que para as demais amostras a permeabilidade estava mais baixa que a sensibilidade do instrumento que é de 10^{-5} D. Entende-se que a razão de somente essas amostras apresentarem permeabilidade mensurável pode estar associada à sua granulometria mais grossa que as demais, que eram presumivelmente mais ricas em sedimentos de frações mais grosseiras. De acordo com Wiederkehr (2013) e Ghignone (1979), a ocorrência de maior quantidade desses sedimentos estaria relacionada com a ocorrência de interdigitações entre os arenitos Água Grande e os pelitos do Membro Tauá.

De fato, as porosidades e permeabilidades adquiridas não podem ser consideradas reais e sim aproximadas, porque a rocha não passou por um processo de limpeza que eliminasse quaisquer impurezas que poderiam estar obstruindo os poros tendo em vista que elas foram extraídas de afloramentos.

5.3 Difratometria de Raios X

Os difratogramas das Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 são aqui mostrados juntamente com a Tabela 5.4. Os demais difratogramas encontram-se no apêndice deste trabalho. As imagens não puderam ser modificadas, devido ao não recebimento dos arquivos de texto contendo as informações de intensidade, 2θ e picos.

Nesta seção, ao lado dos picos principais, estão as indicações a que minerais correspondem através de sua inicial: Q - quartzo, I - ilita, K - caulinita, M - muscovita, D - dolomita, A - albita, O - Ortoclásio e S - esmectita.

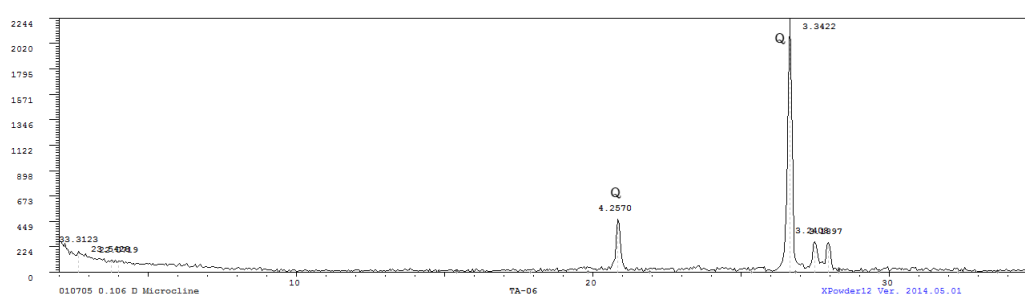


Figura (5.5) Difratograma da amostra TA06, mostrando os picos dos principais minerais indicados pelas respectivas letras iniciais de seu nome.

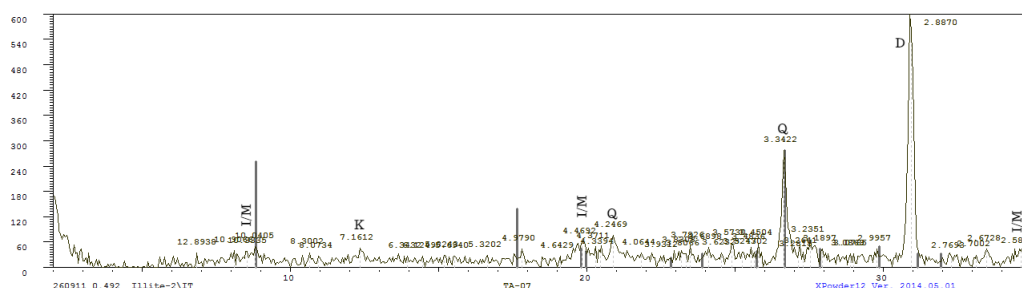


Figura (5.6) Difratograma da amostra TA07, mostrando os picos dos principais minerais indicados pelas respectivas letras iniciais de seu nome.

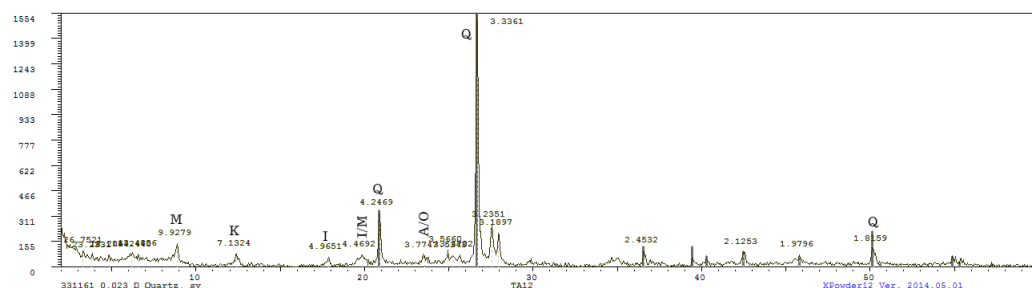


Figura (5.7) Difratograma da amostra TA12, mostrando os picos dos principais minerais a partir das letras iniciais de seus nomes

Amostra	Fase
TA06	Quartzo (apenas)
TA07	Ilita, Quartzo, Caulinita, Amorfo (10%)
TA08	Quartzo, Ilita, Caulinita
TA09	Quartzo (apenas)
TA10	Quartzo, Ilita, Caulinita
TA11	Quartzo, Ilita, Caulinita
TA12	Quartzo, Ilita, Caulinita, Amorfo (6%)
TA13	Quartzo, Ilita, Caulinita

Tabela (5.4) Avaliação qualitativa das fases contidas nas amostras TA06 a TA13.

A frequente presença de quartzo nas amostras é evidenciada através das tabelas e gráficos dos difratogramas. Esta foi capaz de mascarar a presença de outros minerais nas amostras TA06 e TA09, além de apontar pequenos picos para o caulinita e ilita que são minerais de argila presente nas amostras. Material amorfo, ou seja, sem estrutura cristalina, também é encontrado em TA07 e TA12. Em função da composição das amostras, a seguir, será discutido cada mineral presente nas rochas.

- **Quartzo:** A fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo, é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 12% (Guzzo (2008) *apud* Frondel (1962)). Ocorre na composição de rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares na forma monocristalina, policristalina e amorfa. É altamente resistente ao intemperismo físico e químico, isto o faz o mineral constituinte dominante em ambientes sedimentares como desertos, rios e praias. Na difratometria de Raio X, seus picos mais comuns são os 3,34, 4,26 e 1,82, nos ângulos 2θ de respectivamente 26,65, 20,85, e 50,14°.
- **Caulinita:** É o argilomineral mais simples em estrutura e o mais puro em composição. É caracterizada pela rede cristalina de duas camadas de 7,1Å de espaçamento (Serra, 1990), que é evidenciado nos picos dos difratogramas. Seus outros picos são: 7,17, 1,49 e 3,58, nos ângulos de 2θ de respectivamente 12,33, 62,26 e 24,85°. Quimicamente, sua fórmula geral é $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$. Como um mineral alóctone, caulinita é comum em sedimentos advindos de granitos e gnaisses. É encontrada com um produto do intemperismo de feldspatos e micas, essencialmente obtido sob condições de baixo pH e grandes volumes d'água.
- **Ilita:** É o argilomineral dominante em folhelhos. Estruturalmente é relacionada com as micas e feldspatos, correspondendo ao produto do intemperismo desses minerais

primários quando alóctone. Consiste de uma camada de cátions de Al, Mg e Fe octaedralmente ligadas ao oxigênio e íons de hidroxilas (Serra, 1990). A camada octaedral é flanqueada por duas camadas tetraédricas de sílica. A presença do potássio em sua composição química previne a expansão das camadas e, assim, previne a deformação da estrutura. No difratograma é distinguida pela presença do pico de aproximadamente 10Å. Além do 10, também há o 3,34 (coincidindo com o quartzo) e o 5,02. Outros picos comuns são o 4,43, 2,56 e 3,66 nos ângulos 2θ de 20,03, 35,02 e 24,30° e para a ilita trioctaedral, além do 10, o 4,48 e o 3,33. Em se tratando dessa análise, deve-se atentar para a presença da muscovita, um mineral predecessor da ilita com picos muito semelhantes, entre eles 10,1, 9,98, 4,48, 3,34, 3,33, 3,32, 3,20, 2,57 e 2,56.

Ainda que os as fases predominantes sejam as descritas acima, ainda nota-se a presença de outros minerais, como é o caso da dolomita, identificada através do pico de 2,89 na amostra TA07.

Na subseção seguinte, discute-se o experimento de DRX que foi refeito em mais detalhes em outro laboratório para corroborar com o resultado já adquirido das fases já identificadas e aqui explanadas. Outras discussões também serão acrescentadas.

5.3.1 Estudo aprofundado

Os principais picos do quartzo - discutidos nesta seção - foram encontrados em todas as amostras. Adicionalmente, também teve a presença dos picos da ilita e muscovita, lembrando que esses picos podem coincidir entre si e com o quartzo. Os picos da caulinita ficaram evidentes nas amostras, principalmente o de 7,17 - com pequenas variações. A dolomita é marcante na amostra TA07, contudo as amostras TA09, TA11, TA13, TA14 e TA15 seus picos principais de 2,89, 1,79 e 2,19 manifestam-se em seus respectivos ângulos de 30,99, 51,33 e 41,17°.

O argilomineral esmectita (montemorilonita) pode estar presente na composição desse folhelho. É uma argila expansiva com alta capacidade de absorção de água e geralmente tem magnésio em sua composição. Seus principais picos são o 15,0, 13,6, 5,01, 4,97, 4,47 - são picos que podem coincidir também com a ilita e muscovita. O primeiro dos picos listados anteriormente aparece com alguma variação em poucos diagramas, além de mostrar baixa amplitude, assinalando que sua presença deve ser em pequenas quantidades.

A albita, que é um feldspato plagioclásico sódico ($NaAlSi_3O_8$), mineral típico de rochas magmáticas ácidas, pode também estar presente na composição do Membro Tauá, pois dois de seus picos principais 3,20 e 3,78 aparecem em alguns dos difratogramas, a exemplo

do TA09. O ortoclásio, outro feldspato alcalino que aparece principalmente em granitos cujos picos principais são o 3,33, 3,46 e 3,79 também podem estar na composição da rocha analisada, a exemplo do difratograma TA11 onde alguns picos são visíveis.

Os difratogramas estão mostrados na Figura 5.8, os demais difratogramas encontram-se no apêndice. Apenas os picos mais intensos são exibidos.

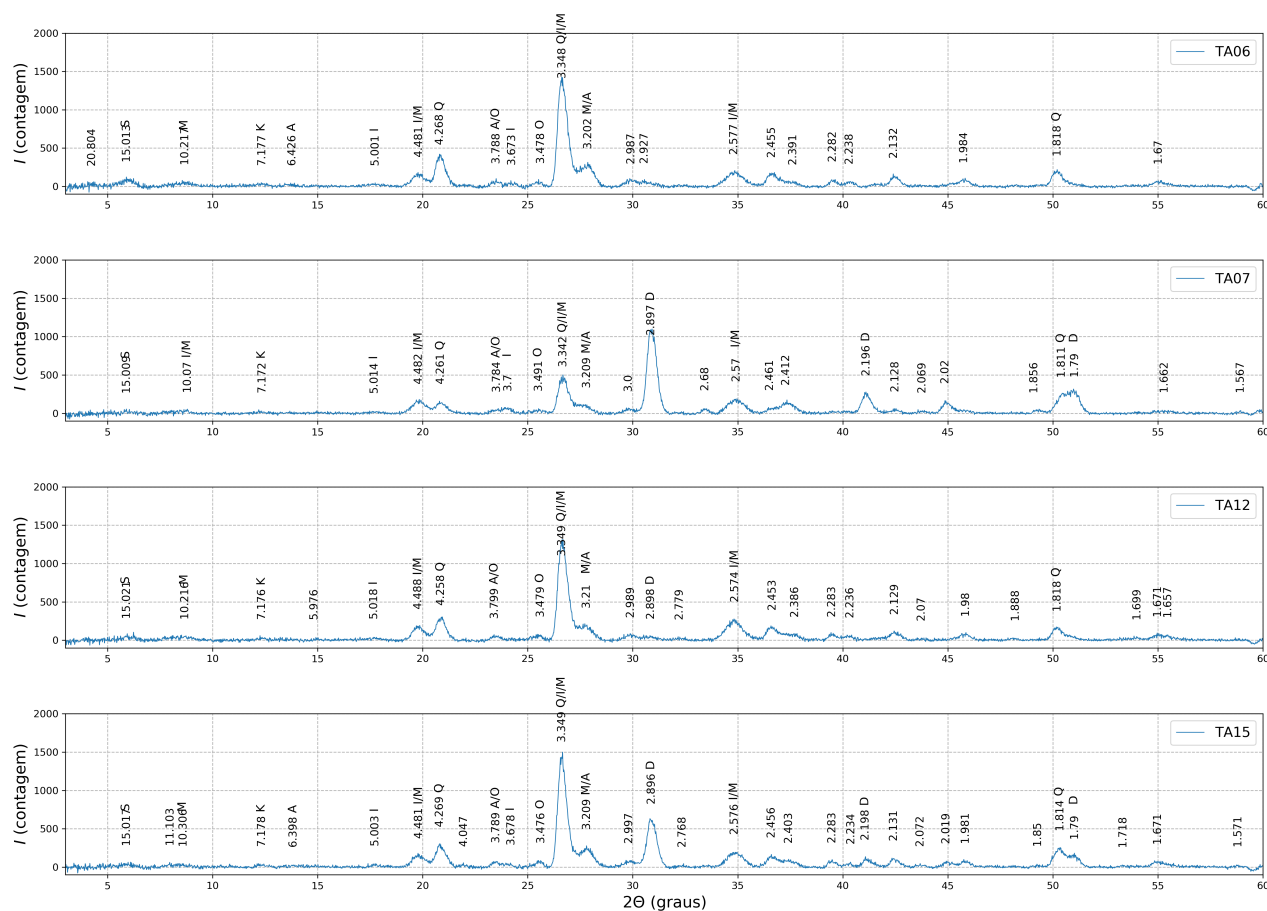


Figura (5.8) Difratogramas das amostras TA06, TA07, TA12 e TA15 onde os picos dos principais minerais estão marcados com as letras iniciais de seus nomes.

A presença de muscovita, albita e ortoclásio apontam para uma rocha fonte do tipo intermediária a ácida. São minerais residuais que não se decompueram, evidenciando que a rocha não é muito madura. Este fato pode ser em decorrência da deposição em lago raso - baixo volume d'água.

Enfatiza-se que alguns dos picos interpretados apareceram associados a mais de uma fase, porque são picos que ou coincidem ou são muito próximos, impedindo a completa distinção entre eles.

Uma correlação entre os difratogramas foi estabelecida e mostrada na Figura 5.9. Vê-se que as amostras correlacionam-se bem entre si, expondo uma homogeneidade composicional

entre os espécimens, reforçando que todos têm uma mesma origem, exceto pela amostra TA07, que distancia-se da maioria, porém aproxima-se à amostra do Mb. Gomo - que será abordada em uma seção posterior.

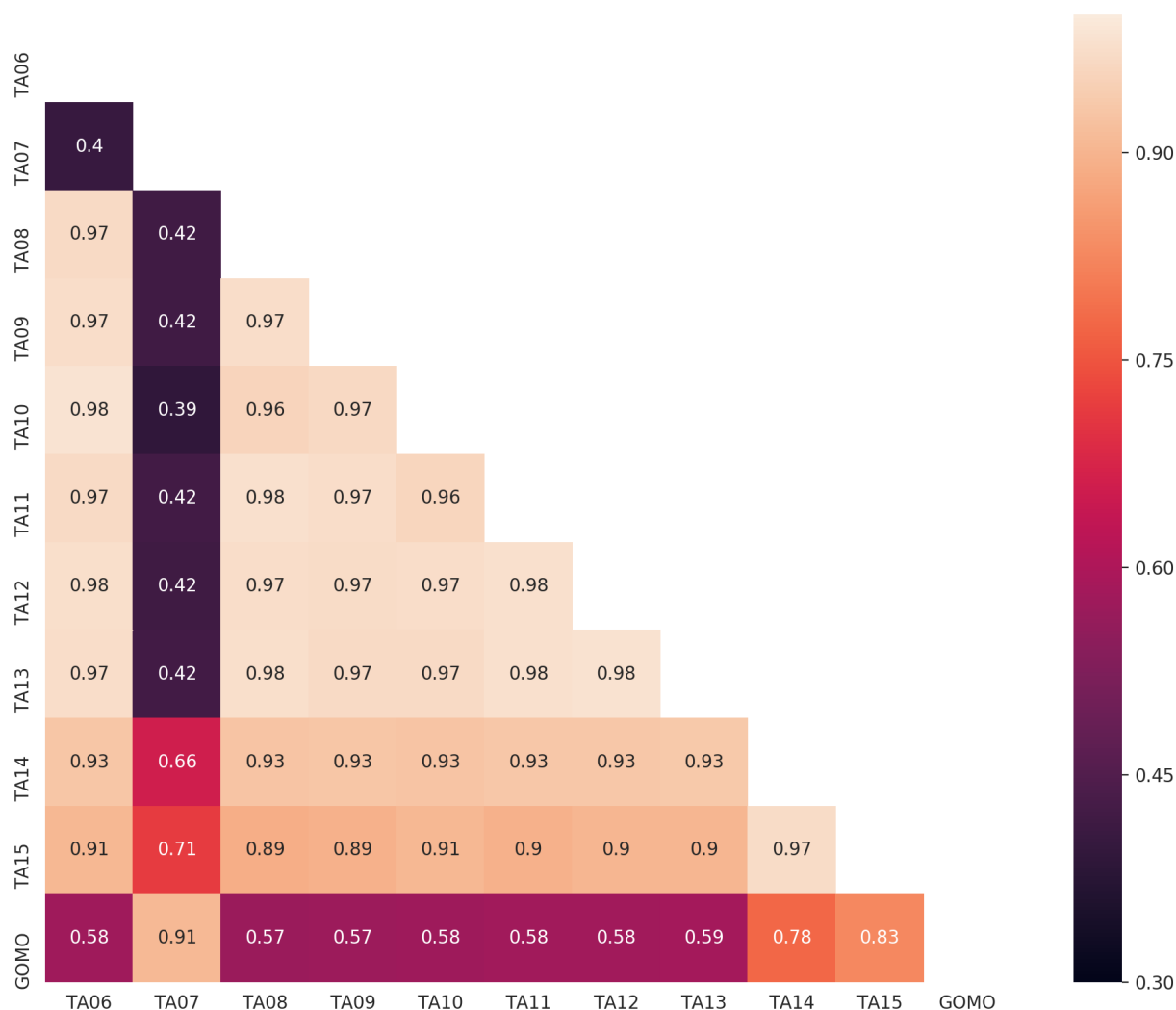


Figura (5.9) Matriz de correlação entre os difratogramas das amostras do Mb. Tauá e da amostra do Mb. Gomo.

5.4 Fluorescência de Raios X

A Tabela 5.5 mostra que nas amostras estudadas predominam os silicatos e aluminatos, o que corrobora com a existência do quartzo apontado pela difratometria de Raios X e também de argilominerais como a ilita, caulinita e esmectita.

A sílica (SiO_2) é o componente mais abundante em todas as amostras, constituindo em média 58,67% dos óxidos identificados e, de acordo com Motta et al. (2008), é o maior componente químico das argilas, pois está presente em todos os argilominerais, no quartzo, no feldspato

etc. Já a Alumina (Al_2O_3), cujo valor médio é 18,15%, segundo componente mais abundante nas amostras, conforme o mesmo autor, revela a quantidade de argilomineral presente, ou seja, quanto mais alumina, mais minerais de argila.

O terceiro óxido mais abundante, o óxido de ferro (Fe_2O_3), provavelmente, não está associado a nenhuma argila, visto a composição indicada pela Difractometria de Raios X e, deve se apresentar na forma de películas, nódulos e concreções neste folhelho.

Res(%)	TA06	TA07	TA08	TA09	TA10	TA11	TA12	TA13	TA14	TA15
Na_2O	1,400	0,000	0,800	1,000	1,100	0,800	0,900	0,800	0,800	0,800
MgO	5,100	9,100	5,000	4,800	4,800	4,900	5,400	5,500	6,500	6,600
Al_2O_3	15,950	17,900	18,460	17,630	17,370	17,950	18,980	19,630	18,870	18,730
SiO_2	62,470	46,240	60,920	62,670	61,920	61,030	59,180	59,050	55,900	57,290
P_2O_5	0,250	0,050	0,180	0,210	0,300	0,190	0,180	0,170	0,120	0,100
SO_3	0,100	0,000	0,060	0,080	0,060	0,000	0,070	0,000	0,070	0,140
Cl	0,070	0,100	0,050	0,050	0,000	0,000	0,070	0,060	0,100	0,060
K_2O	5,210	4,280	5,090	4,680	4,450	4,900	4,880	4,990	4,880	4,840
CaO	0,420	11,900	0,360	0,320	0,390	0,390	0,300	0,300	2,900	3,470
TiO_2	1,080	0,790	1,050	0,780	0,960	0,870	1,000	1,110	1,040	1,060
MnO	0,050	0,290	0,000	0,100	0,150	0,000	0,050	0,090	0,100	0,090
Fe_2O_3	7,540	9,080	7,670	7,350	8,120	8,510	8,670	7,860	8,420	6,550
ZrO_2	0,080	0,000	0,070	0,000	0,070	0,070	0,000	0,050	0,070	0,060
BaO	0,070	0,000	0,080	0,070	0,100	0,060	0,060	0,080	0,080	0,080

Tabela (5.5) Avaliação quantitativa da análise química dos folhelhos.

Nota-se que a porcentagem de MgO também é expressiva, o que além de indicar a presença de dolomita, indica a presença de esmectita e de uma rocha fonte intermediária. Além do óxido de magnésio, constata-se a presença significativa de CaO apenas na amostra TA07. Essa presença também é confirmada na DRX através dos pico de 2,89, 2,19 e 1,79. Outrossim, essa mesma amostra apresenta a menor e mais discrepante porosidades entre as amostras analisadas, sugerindo que ela pode estar cimentada. Bastos (2017) cita que o fim da deposição do Mb. Tauá foi marcado por intensa tagrofenia e deposição de pelitos intercalados com carbonatos. Implica-se, então, que a amostra TA07 marca a transição entre a fase de ambiente de lago raso para profundo.

Para mais, frisa-se que alguns óxidos podem estar ligados à presença de micas, feldspatos e plagioclásios que ainda não se decomuseram em algum argilomineral, como os identificados através da difratometria, a exemplo da muscovita, ortoclásio e albita.

5.4.1 Índices

Okunlola e Idowu (2012) *apud* Hayashi et al. (1997) citam que a razão Al_2O_3/TiO_2 na maioria das rochas clásticas é usada para inferir a composição da rocha fonte. As razões entre 3 e 8 indicam origem em rochas ígneas máficas, de 8 a 21, rochas intermediárias e de 21 a 70, rochas félsicas. A Tabela 5.6 mostra essa razão para as amostras. Para o Mb. Tauá, vê-se que a composição das rochas fontes é majoritariamente rochas intermediárias, logo em seguida, félsicas.

Segundo Vieira et al. (2006), a razão SiO_2/Al_2O_3 indica a quantidade de argilominerais, partículas cujo tamanho $< 2 \mu m$, presentes na amostra. Dessa maneira, a amostra TA06 dentre todas é a que apresenta maior quantidade de areia proporcionalmente aos argilominerais, enquanto que a TA07 se encontra na situação oposta.

Outro índice, usado por Francovschi et al. (2014), é a razão K_2O/Al_2O_3 , que pode ser utilizado como indicador da composição dos sedimentos. Para argilominerais, a razão varia entre 0,000 e 0,300, enquanto que para feldspatos, varia entre 0,300 e 0,900. Na Tabela 5.6 vê-se que o valor médio do índice é de 0,268, sugerindo, de acordo com os mesmos autores, que há uma dominância de argilominerais em relação aos feldspatos e que devido ao índice se encontrar próximo ou seu limite superior, a ilita é o argilomineral dominante.

	TA06	TA07	TA08	TA09	TA10	TA11	TA12	TA13	TA14	TA15
Al_2O_3/TiO_2	14,770	22,660	17,580	22,600	18,090	20,630	17,680	18,330	18,140	17,670
SiO_2/Al_2O_3	3,920	2,580	3,300	3,550	3,560	3,400	3,120	3,010	2,960	3,060
K_2O/Al_2O_3	0,330	0,240	0,280	0,270	0,260	0,270	0,260	0,250	0,260	0,260

Tabela (5.6) Razões utilizadas como indicador da composição dos sedimentos.

5.4.2 Diagramas de classificação

De acordo com Herron (1988), as rochas aqui estudadas podem ser classificadas geoquimicamente de acordo com as razões SiO_2/Al_2O_3 e Fe_2O_3/K_2O . O diagrama para as amostras analisadas é apresentado na Figura 5.10, de maneira que percebe-se que todas as amostras do Mb. Tauá encaixam-se no campo dos folhelhos.

A partir Figura 5.11, denominada diagrama de Amajor (1987), é possível inferir a proveniência dos sedimentos do Mb. Tauá. Observa-se que essas rochas fontes são essencialmente rochas intermediárias, concordando com resultado anterior, a razão entre Al_2O_3 e TiO_2 .

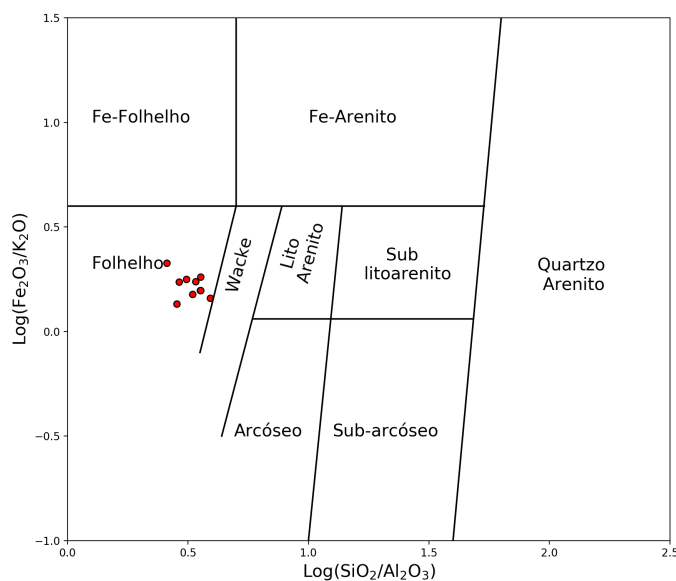


Figura (5.10) Classificação geoquímica das amostras de acordo com o diagrama de Herron (1988). A composição das amostras mostra que todas caem no campo dos folhelhos.

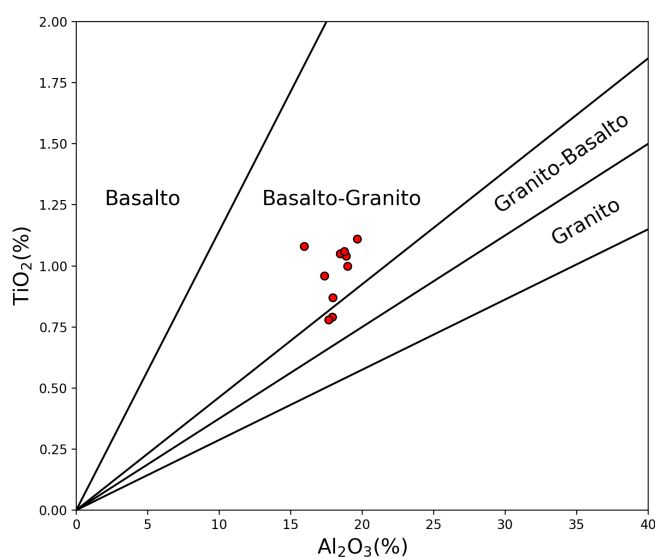


Figura (5.11) Diagrama de Amajor (1987) para classificar origem dos sedimentos que compõem as amostras analisadas. De acordo com o gráfico, grande parte das amostras são provenientes de rochas de composição intermediária.

O paleoclima também é inferido através do diagrama de Lee J. Suttner (1986) - Figura 5.12. Percebe-se que o clima predominante quando foram depositados os sedimentos estava entre o árido e o semi-árido. Que marca a transição de um clima árido para a implantação de um sistema lacustre.

Em seu artigo, Roser e Korsch (1986) usam o conteúdo de sílica e a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ para

definir três categorias baseadas no ambiente tectônico que refletem a composição das rochas das áreas fonte: margem passiva, margem continental ativa e arco de ilha. Como esperado, todas as amostras estudadas se enquadram no cenário de margem passiva, como visto na Figura 5.13.

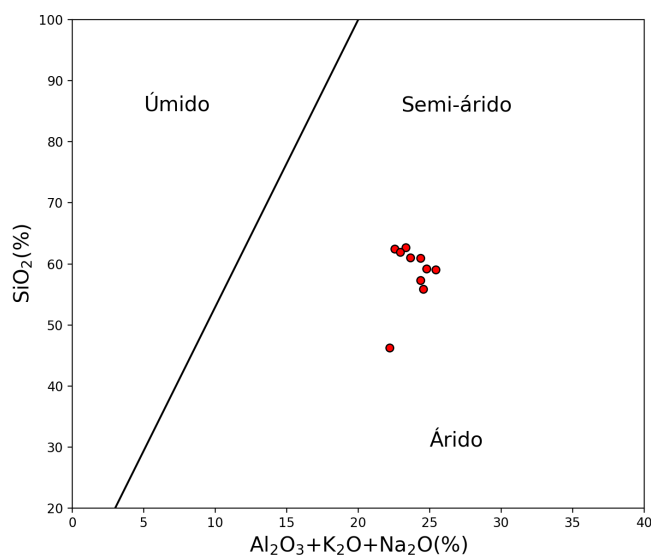


Figura (5.12) Diagrama de paleoclima das amostras estudadas. De acordo com o gráfico, as amostras foram depositadas em clima árido a semi-árido (Stuttner, 1986).

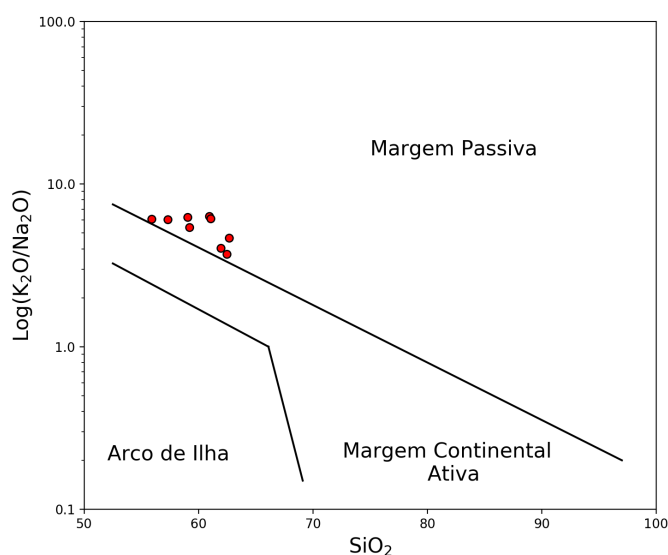


Figura (5.13) Diagrama do cenário tectônico para as amostras do Membro Tauá. Roser e Korsch (1986).

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens da superfície foram capturadas com magnitude de 1.000, 3.000 e 5.000 vezes. Magnitudes maiores não foram possíveis devido à umidade remanescente na amostra que prejudicava a resolução do registro.

As Figuras 5.14 a 5.16 mostram os resultados obtidos com o microscópio eletrônico de varredura. As figuras da esquerda são aquelas obtidas através dos elétrons secundários, ou seja, revelam o relevo ou topografia do material da amostra, já as figuras à direita são obtidas através dos elétrons retroespalhados revelando uma imagem da composição em função do número atômico.

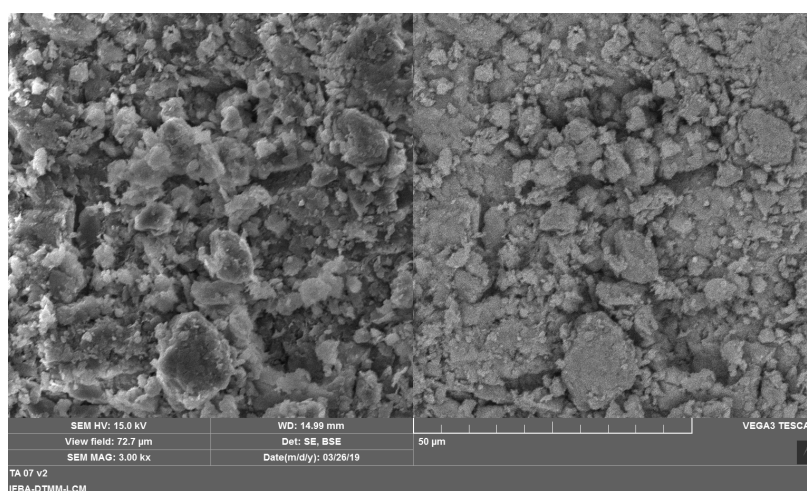


Figura (5.14) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA07. Magnitude de 3.000 vezes.

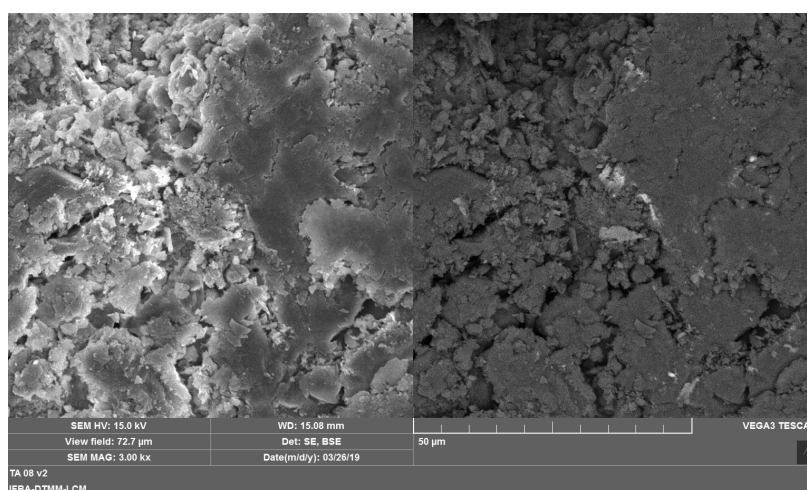


Figura (5.15) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA08. Magnitude de 3.000 vezes.

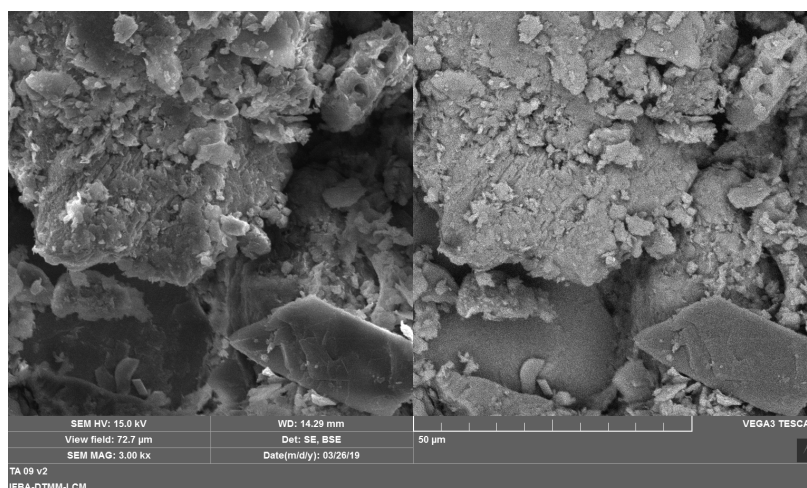


Figura (5.16) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA09. Magnitude de 3.000 vezes. Destaque para o grão angulo no canto inferior direito da figura, o que pode estar relacionado à baixa maturidade destes sedimentos.

A amostra TA07 (Figura 5.14) mostra grande variabilidade no tamanho dos grãos, com grãos maiores na base da figura que vão reduzindo em direção ao topo.

À direita da Figura 5.15 - correspondente à amostra TA08 - vê-se manchas mais claras que são indicativo da presença de ferro - posteriormente confirmado no mapa de camadas.

Especialmente na amostra TA09 (Figura 5.16), nota-se grãos angulosos, o que pode indicar que a distância entre a fonte e local de deposição não era grande e a presença de plagioclásios ou feldspatos que não se decomuseram.

Infelizmente, magnitudes que permitissem a identificação e caracterização de poros e fraturas não foram possíveis, porém cristais são identificáveis na amostra. Ademais, o EDS das amostras e o mapeamento de uma delas (TA08) foi feito para confirmar/desvendar os componentes predominantes neste material.

5.5.1 EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X

A técnica foi realizada concomitantemente ao MEV e ajudou a esclarecer e explicar a composição de algumas amostras. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram seus espectros e as Tabelas 5.7 a 5.8 destringem suas composições em termos percentuais. Os demais espectros e tabelas se encontram no apêndice. Note que a presença de ouro em todas as amostras não indica a presença do metal no material analisado, essa presença se deve à metalização.

Todas as amostras acusaram a presença de sílica, alumínio, ferro e potássio, confirmando resultados prévios. Algumas amostras apontam para a presença de Wollastonita (rótulo padrão), que é um silicato de cálcio ($CaSiO_3$) que pode conter pequenas quantidades ferro,

magnésio ou manganês substituindo o cálcio e se forma quando calcários e dolomitos são submetidos a altas temperaturas e pressões. Outras amostras indicam a existência de albita, um silicato de alumínio e sódio, que de acordo com (Lira e Neves, 2013) é um feldspato tanto alcalino como plagioclásio, cuja origem está em granitos, pegmatitos graníticos, gnaisses metamórficos e xistos.

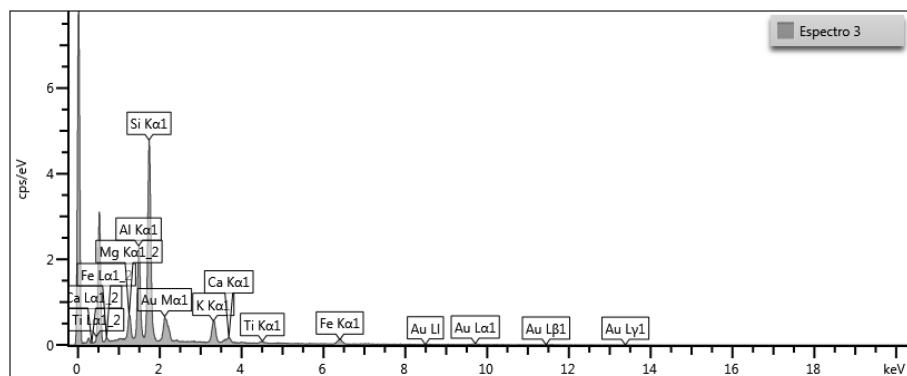


Figura (5.17) Espectro EDS da amostra TA07

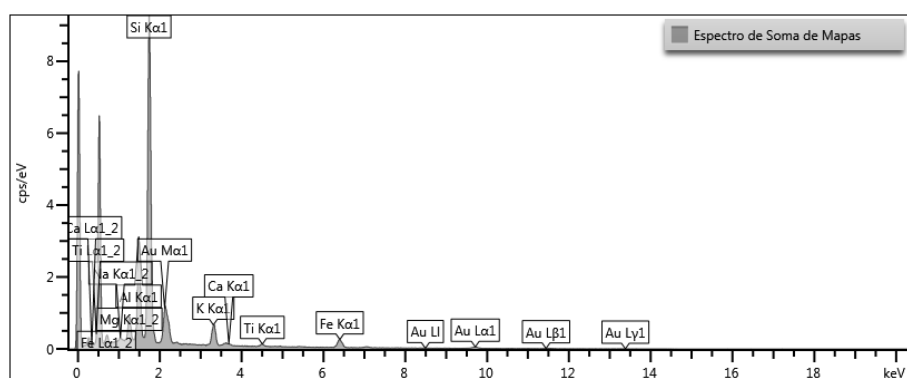


Figura (5.18) Espectro EDS da amostra TA08

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Mg	5,250	<i>MgO</i>
Al	20,140	<i>Al₂O₃</i>
Si	50,260	<i>SiO₂</i>
K	11,250	<i>KBr</i>
Ca	2,740	Wollastonita
Ti	1,310	<i>Ti</i>
Fe	9,050	<i>Fe</i>

Tabela (5.7) Espectro EDS de composição da amostra TA07.

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Na	0,580	Albita
Mg	3,860	<i>MgO</i>
Al	15,900	<i>Al₂O₃</i>
Si	58,030	<i>SiO₂</i>
K	8,090	<i>KBr</i>
Ca	0,650	Wollastonita
Ti	1,380	<i>Ti</i>
Fe	11,500	<i>Fe</i>

Tabela (5.8) Espectro EDS de composição da amostra TA08.

Dentre as amostras analisadas, a amostra TA08 foi eleita para a realização de um mapa em camadas revelando a concentração de cada elemento em uma determinada área do material (Figura 5.19).

A Figura 5.19 expõe a presença marcante da sílica na sua parte central esquerda e também inferior. No centro da imagem também vemos concentrações pontuais de ferro. Sem por menorizar, os demais elementos encontram-se espalhados, de maneira que identificar outras concentrações não é possível. Quiçá uma análise mais detalhada seja necessária para esmiuçar este mapa em camadas e indicar com precisão os minerais e argilominerais baseada na concentração de cada elemento.

Nenhuma das análises de EDS apontou a presença de carbono, juntamente com ela, a ressonância magnética, a DRX e a FRX, o que confirma que a hipótese que não há matéria orgânica ou que ela foi destruída pela ação do tempo devido à exposição da rocha é a mais provável. Porém, mais uma vez, pode-se ter a necessidade de uma resolução maior para que seja possível obter alguma resposta proveniente do carbono.

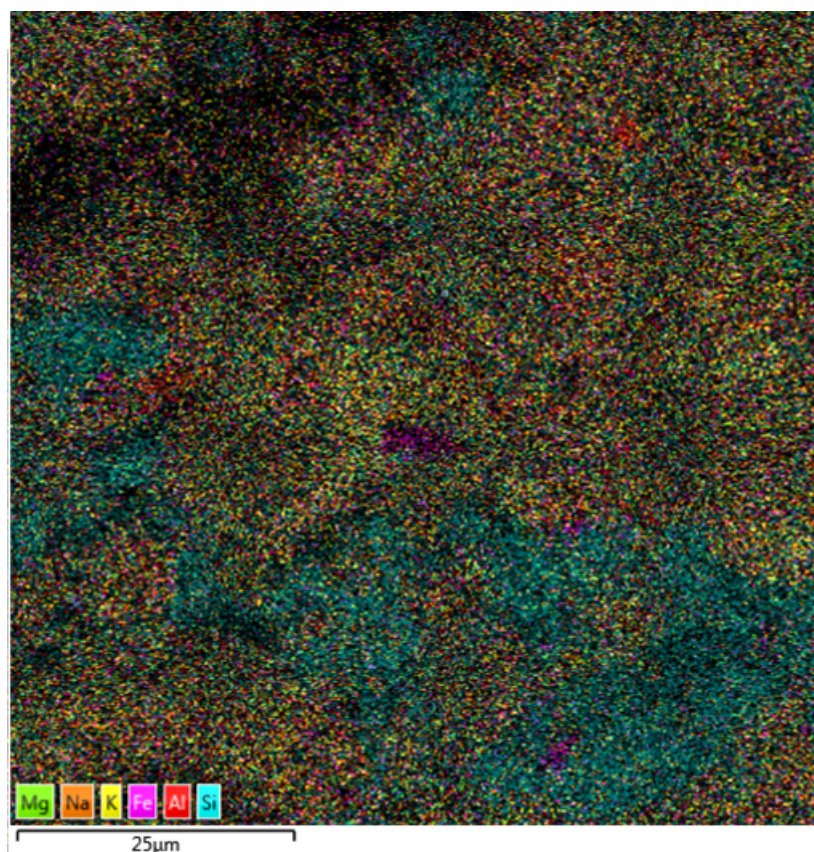


Figura (5.19) Mapa em camadas mostrando a distribuição elementar da área selecionada da amostra TA08.

5.6 Membro Tauá vs. Membro Gomo

Alguns blocos do Mb. Gomo foram recolhidos de um afloramento às margens da BR-324 (Figura 5.20) e também foram levados para tratamento na oficina, todavia, devido a sua natureza físsil e a sua resistência à broca, não foi possível extrair nenhuma amostra, por conseguinte, os métodos da Ressonância Magnética e da Porosidade e Permeabilidade a gás não puderam ser aplicados.

Apenas uma amostra deste folhelho foi analisada pelos métodos da DRX, FRX, MEV e EDS e os resultados são apresentados aqui.

A análise da Difractometria de Raios X é vista da Figura 5.21. O estudo do espectro apontou para a existência de algumas fases minerais principais: dolomita, quartzo, illita, caulinita e possivelmente muscovita e alguns feldspatos.

A presença de carbonato é corroborada pela literatura, vide os autores Gaglianone e Trindade (1988) e Caixeta et al. (1994). O quartzo e os argilominerais são esperados, dado que a rocha é um folhelho - rocha clástica. Seu difratograma assemelha-se bastante ao da amostra TA07,



Figura (5.20) Afloramento do Mb. Gomo da Fm. Candeias ao longo da BR-324. Talhadeira usada como escala

levantando a hipótese de que esta última amostra marque a transição entre os Mb. Tauá e Gomo.

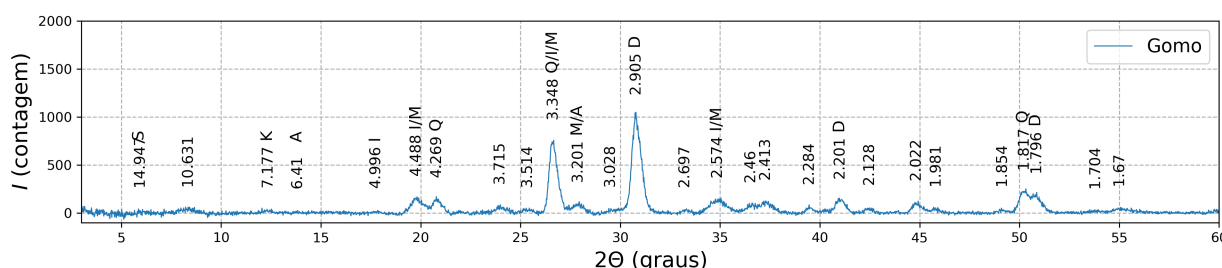


Figura (5.21) Análise em DRX para a amostra Gomo, mostrando os picos dos principais minerais representados pelas letras iniciais dos seus nomes.

Na Tabela 5.9 observa-se que a composição média deste folhelho assemelha-se à composição média do Membro Tauá, em especial à amostra TA07 quanto aos teores de MgO e CaO e SiO_2 .

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	SrO	BaO
Res(%)	8,400	16,110	50,720	0,110	0,160	2,940	11,700	0,920	0,160	8,450	0,070	0,070

Tabela (5.9) Análise de FRX para amostra do Mb. Gomo.

Os valores das razões Al_2O_3/TiO_2 e K_2O/Al_2O_3 foram 17,51 e 0,18 respectivamente. A partir do primeiro valor, infere-se que a rocha fonte do Membro Gomo, pelo menos dessa

amostra, é uma rocha intermediária, enquanto que a partir do segundo vê-se a predominância dos argilominerais sobre os feldspatos.

A Figura 5.22 mostra a amplificação da amostra do Mb. Gomo com magnitude de 5.000 vezes. Nota-se no topo e ao centro da figura a presença de minerais bem formados que podem ser atribuídos a calcita devido ao formato e à composição da rocha.

O mapa em camadas da amostra do Mb. Gomo visto na Figura 5.23 revela a predominância do silício e alumínio frente aos outros elementos. A Figura 5.24 mostra o espectro EDS para o mapa e a Tabela 5.10 detalha a composição em termos percentuais.

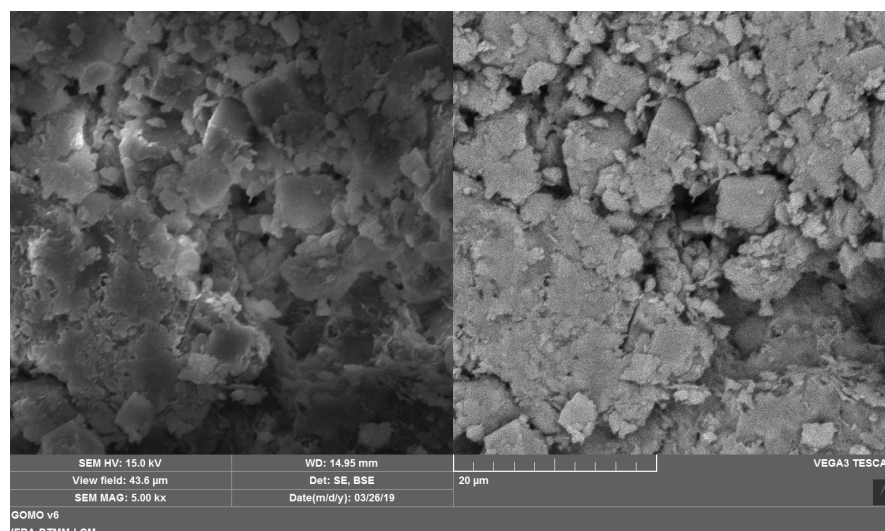


Figura (5.22) Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra do Membro Gomo.

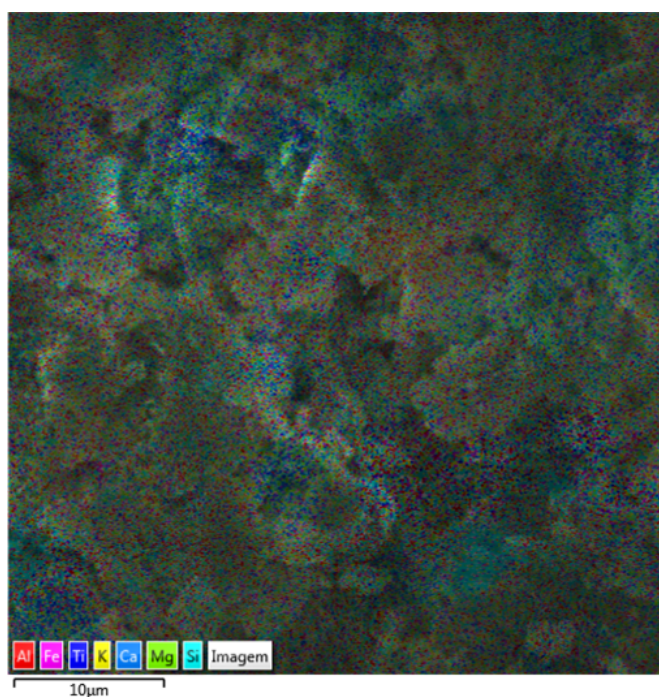


Figura (5.23) Mapa em camadas da amostra do Membro Gomo.

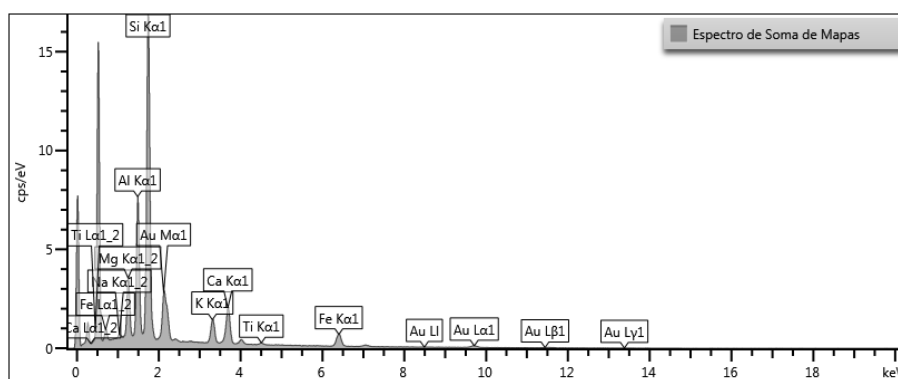


Figura (5.24) Espectro EDS referente à composição a partir do mapa de camadas da amostra Gomo.

Elemento	Wt (%)	Rótulo Padrão
Na	0,540	Albita
Mg	7,280	MgO
Al	16,910	Al2O3
Si	44,210	SiO2
K	6,380	KBr
Ca	11,000	Wollastonita
Ti	0,840	Ti
Fe	12,840	Fe

Tabela (5.10) Espectro EDS de composição amostra do Mb. Gomo referente ao mapa de camadas.

6

Conclusões

O processo de aquisição e preparo de amostras cilíndricas a partir de blocos retirados dos afloramentos se mostrou desafiador, uma vez que utilizar água em folhelhos não é uma possibilidade em campo ou em oficina. Devendo-se observar o tipo de broca, a inclinação da serra em relação à rocha, a velocidade empregada e o acamamento preferencial da rocha.

O ensaio de RMN em amostras no estado nativo revelou extrema coerência entre todos os espécimens, com pico em $T_2 = 1ms$ na análise em uma dimensão e pico em $T_1 = T_2 = 1ms$ na análise dos mapas $T_1 - T_2$. Os tempos de relaxação indicam a presença de água associada à argila, mas infelizmente, a população de prótons associada à matéria orgânica não foi observada, seja por ausência dela ou pelos parâmetros da aquisição. Outra condição do folhelho foi revelada quando tentou-se saturá-lo a água para realizar as medidas de porosidade no espectrômetro de RMN - ele dissolve-se. Constata-se, por conseguinte, que ao lidar com folhelhos, deve-se adotar metodologias que não envolvam água a não ser que a destruição da amostra seja prevista.

O estudo de porosidade e permeabilidade revelou dados bastante significativos. A densidade de grãos é coerente com a composição revelada pelos métodos aplicados. A porosidade, embora varie em um intervalo considerado extenso (3,954 - 28,517%), apenas expõe o fato que as amostras apresentam heterogeneidades. Em algumas áreas, apresentando sedimentos mais grosseiros e ricos em quartzo, caso da amostra TA06 e TA10, em outras, como a TA07, mostrando a influência da cimentação na porosidade final da rocha, conjectura suportada pelos dados de DRX e FRX. A permeabilidade, propriedade tão importante para o escoamento do fluido para fora da rocha, confirmou-se sendo pequena, inferior a $10^{-2}mD$ para a maioria das amostras, salientando a natureza pouco permeável dos folhelhos, já esperada.

As análises em DRX revelou em termos qualitativos a composição das amostras sob estudo. Como esperado, as rochas são ricas em quartzo e argilominerais, como illita e caulinita e esmectita, estando os dois últimos em menores proporções que o primeiro. Esses experimentos também apontam que em algumas amostras constam quantidades consideráveis de dolomita, sendo esta provavelmente sindeposicional quando consulta-se a literatura. Minerais ainda não decompostos como micas e feldspatos suportam a evidência que este folhelho não é muito maduro e foi depositado sob não tão grande volume d'água - um lago raso.

Os resultados obtidos através da FRX atestaram o obtido com o DRX em relação à composição geoquímica. Primeiro, temos a predominância da sílica, que constitui ambos os quartzos e argilominerais. Depois, a alumina, presença confirmada em argilominerais como a illita, caulinita e esmectita. Outros óxidos evidenciaram a presença de alguns componentes e confirmaram a de outros, a exemplo de argilominerais e/ou feldspatos. Ainda com as porcentagens obtidas com o Fluorescência, calculou-se alguns índices que serviram como indicativos de rocha fonte, que para o Mb. Tauá foi predominantemente intermediária, seguida por fêlsica; mostrou-se a dominância de argilominerais em relação aos feldspatos, bem como que a illita é o argilomineral prevalecente. Partiu-se para uma interpretação mais visual através de diagramas. O diagrama que Herron (1988) ratificou que todas as amostras trabalhadas são de fato folhelhos. Corroborando com o índice obtido através da razão Al_2O_3/TiO_2 , o diagrama de Amajor (1987) confirma que as rochas fontes são intermediárias e os de Suttner e Dutt (1986) e Roser e Korsch (1986) reafirmam o paleoclima árido transicionando para o semi-árido e contexto tectônico de margem passiva da literatura.

A MEV mostrou tanto imagens produzidas com elétrons secundários quanto retroespalhados para que as amostras fossem vistas tanto da perspectiva topográfica quanto composicional. Magnitudes que oportunizassem ver o espaço poroso ou a existência de fraturas não foram possíveis devido à umidade ainda presente nas amostras, o que prejudicava a resolução da imagem final. Dessa maneira, a análise das imagens ficou mais breve e visual, ligada à observação dos grãos e seus formatos. Através das análises dessas imagens, percebeu-se a grande quantidade de partículas de diferentes tamanhos, formas e esfericidades, revalidando a natureza pouco madura da rocha anteriormente concluída pelos resultados do DRX.

Além da MEV, a EDS também foi executada e os espectros composicionais obtidos. Os elementos, percentuais e rótulos padrão concordam que resultados prévios obtidos na DRX bem como a FRX. Com destaque para a sílica, alumina, ferro e potássio. O feldspato albita também apareceu em duas das amostras e sua presença já havia sido inferida a partir da Difratometria. O espectro da amostra TA08, refere-se ao seu mapa de camadas e prova a dominância do silício sobre os outros elementos.

Por fim, uma análise rápida em apenas uma amostra do Membro Gomo foi executada com escopo comparativo. Sabe-se que o Mb. Gomo é o gerador provado da Bacia do Recôncavo, portanto, traçar um paralelo com o Mb. Tauá possa auxiliar na caracterização do membro estudado neste trabalho. Composicionalmente falando, ambos os membros se aproximam tanto em geoquimicamente quanto percentualmente. A sílica e alumina continuam predominando, porém com valores significativamente menores para o primeiro. O óxido de ferro manteve-se aproximadamente nas mesmas concentrações para os dois. Sem embargo, outros valores foram claramente discrepantes, como o CaO e MgO , que aproximou-se apenas da amostra TA07, revelando a presença de carbonatos em ambas amostras, informação corroborada pela literatura.

Por meio dos resultados aqui apresentados, acorda-se que o Mb. Tauá é um folhelho heterogêneo com grande variabilidade na distribuição de porosidade, sendo esta reduzida na presença de carbonatos, cuja localização deve estar na transição entre este e o Mb. Gomo sobrejacente. Sua permeabilidade é notavelmente maior em amostras cujo conteúdo de sedimentos mais grosseiros é maior, sendo provável que essa característica seja encontrada na base deste Membro, no contato com a subjacente Fm. Água Grande, que é um arenito. Portanto, inegavelmente em uma situação de exploração, condutos artificiais seriam necessários para o escoamento do gás. Nas análises de Difractometria e Fluorescência há a indicação da existência, além da illita e caulinita, do argilomineral esmectita em pequenas quantidades. A esmectita apresenta expansibilidade, adsorvendo água ou matéria orgânica - essa informação é fundamental para a escolha do fluido de perfuração, de modo a evitar fenômenos relacionados à hidratação. Fraturas não foram nas escalas utilizadas na Microscopia Eletrônica foi encontrada, sugerindo que estes estão em nanoescala, contudo os poros podem ser considerados as regiões mais escuras. Por último, nenhuma população relacionada à matéria orgânica foi encontrada na RMN e o carbono não foi identificado nos mapas da EDS, assinalando sua destruição por ação do intemperismo, a sua inexistência ou necessidade de uma resolução maior em ambos os métodos citados.

Fazer qualquer afirmação sobre o potencial para *shale gas* do Mb. Tauá seria precipitado baseado nos resultados obtidos aqui. Definitivamente, algumas conclusões podem ser tomadas a cerca da composição, porosidade, permeabilidade e natureza da rocha, porém para confirmá-la ou descartá-la como um reservatório, estudos mais aprofundados devem ser realizados. Primeiramente, trabalhar com amostras de poço para garantir que não sofreram forte ação do tempo, depois trabalhar com parâmetros RMN mais adequados para tentar identificar população de prótons proveniente de matéria orgânica. A Microscopia Eletrônica deve tentar observar com magnitudes maiores as amostras para alcançar uma escala de $1\mu\text{m}$ para identificar fraturas e poros inorgânicos e orgânicos. A avaliação do COT pode ser uma

estratégia adotada em conjunto, já que nenhuma das análises indicou presença de carbono. Como os limites inferiores para um bom gerador já foram estabelecidos na literatura e discutidos neste trabalho, analisar as amostras sob essa ótica pode ser uma boa escolha. Como sugestão adicional para trabalhos futuros, utilizar a análise de lâminas pretrográficas para investigar melhor a influência da granulometria e argilominerais.

Sendo o Mb. Gomo o gerador da Bacia do Recôncavo, aplicar a mesma metodologia explorando algumas outras abordagens pode ser repetida para uma quantidade maior de amostra provenientes de poço. O estudo aprofundado deste Membro pode trazer resultados mais positivos e satisfatórios para a presença de gás de folhelho na Bacia do Recôncavo.

Referências Bibliográficas

- Akkurt, R.; Bachman, H.; Minh, C.; Flaum, C.; LaVigne, J.; Leveridge, R.; Carmona, R.; Crary, S.; Decoster, E.; Heaton, N.; Hiirlimann, M.; Looyestijn, W.; Mardon, D. e White, J. (2009) Nuclear magnetic resonance comes out of its shell, **20**:4–23.
- Amajor, L. (1987) Major and trace element geochemistry of albian and turonian shales from the southern benue trough, nigeria, *Journal of African Earth Sciences* (1983), **6**(5):633–641.
- AMPTEK (2015) X-ray fluorescence (xrf), 14 DeAngelo Drive, Bedford, MA, USA.
- Bastos, I. (2017) Bacia do recôncavo: Sumário geológico e setores em oferta, *Rel. Téc.*, ANP.
- Bennett, R.; Bryant, W. e Hulbert, M. (1991) *Microstructure of Fined-Grain Sediments*, Springer-Verlag, New York, NY.
- Best, M. E. e Katsube, T. J. (1995) Shale permeability and its significance in hydrocarbon exploration, *The Leading Edge*, **14**(3):165–170.
- Bilgen, S. e Sarikaya, I. (2016) New horizon in energy: Shale gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **45**:637–645.
- Bleicher, L. e Sasaki, J. (2000) *Introdução à difração de raios x em cristais*, Notas de aula, Universidade Federal do Ceará.
- Boggs, S. (2009) *Petrology of Sedimentary Rocks*, Cambridge, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 2^o edic..
- Bruker (2013) S2 Ranger, Bruker AXS.
- Bunaciu, A.; Udristoiu, E. e Aboul-Enein, H. (2015) X-ray diffraction: Instrumentation and applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **45**:289–299.
- Bustin, R. (2005) Gas shale tapped for big play, In: *AAPG Explorer 26 (2): 5-7*.
- Caixeta, J. M.; Bueno, G. V.; Magnavita, L. P. e Feijó, F. J. (1994) Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá, *Boletim de Geociências, Petrobras*, vol. 8, n.1, p. 163-172, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- Carvalho, A.; Rodrigues, H. e Azeredo, M. (2015) Caracterização de catalisadores de Co-Mo/Al₂O₃ para produção de SWNT a partir da deposição química a vapor do CH₄, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.
- Clapera, R. (2006) Energy dispersive x-ray fluorescence: Measuring elements in solid and liquid matrices, Rel. Téc., Universitat de Girona.
- Coates, G.; Xiao, L. e Prammer, M. (1999) NMR Logging Principles and Applications, Halliburton Energy Services.
- Cullity, B. (1978) Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 2^o edic..
- Curtis, J. (2009) Shale gas: from onerous child to premier resource.
- Daigle, H.; Johnson, A.; Gips, J. P. e Sharma, M. (2014) Porosity evaluation of shales using NMR secular relaxation, In: *Proceedings of the 2nd Unconventional Resources Technology Conference*, American Association of Petroleum Geologists.
- Das, J. (2012) Extracting natural gas through desorption in shale reservoirs, **08**:11–13.
- Dedavid, B.; Gomes, C. e Machado, G. (2007) Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras, ediPUCRA.
- EIA (2015) Technically recoverable shale oil and shale gas resources: An assessment of 137 shale formations in 41 countries outside the united states. u.s. energy information administration.
- Fleury, M. e Romero-Sarmiento, M. (2016) Characterization of shales using t₁-t₂ NMR maps, Journal of Petroleum Science and Engineering, **137**:55–62.
- Francovschi, I.; Gradinaru, E.; Roban, R.-D. e V, C. (2014) Geochemistry of neoproterozoic shales from the kalium member: Assessing the sedimentary provenance and paleo-weathering, Institute of Geology and Seismology Bulletin, **2/2014**:14–23.
- Fron del, C. (1962) The System of Mineralogy: Silica Minerals, vol. 3, John Wiley & Sons, Nova York, seventh edic..
- Gaglianone, P. e Trindade, L. (1988) Caracterização geoquímica dos óleos da bacia do recôncavo, Geochimica Brasiliensis, **2**:15–39.
- Gao, J. e You, F. (2017) Design and optimization of shale gas energy systems: Overview, research challenges, and future directions, Computers and Chemical Engineering, **106**:699–718.
- Ghignone, J. (1979) Geologia dos sedimentos fanerozóicos do estado da bahia, Textos Básicos, SME/CPM, **1**:24–117.

- Gips, J. P.; Daigle, H. e Sharma, M. (2014) Characterization of free and bound fluids in hydrocarbon bearing shales using NMR and py GC-MS, In: *Proceedings of the 2nd Unconventional Resources Technology Conference*, American Association of Petroleum Geologists.
- Guzzo, P. (2008) Rochas e minerais industriais: usos e especificações, cap. 31, CETEM-MCT, 2^o edic..
- Haldar, S. e Tisljar, J. (2014) Introduction to Mineralogy and Petrology, Elsevier, 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA.
- Hayashi, K.-I.; Fujisawa, H.; Holland, H. D. e Ohmoto, H. (1997) Geochemistry of ~1.9 ga sedimentary rocks from northeastern labrador, canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(19):4115–4137.
- Herron, M. M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data, *SEPM Journal of Sedimentary Research*, **Vol. 58**.
- Huang, X. e Zhao, Y. (2017) Characterization of pore structure, gas adsorption and spontaneous imbibition in shale gas reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **159**:197–204.
- Kahn, H. (200-?) Microscopia eletrônica de varredura e análises químicas, Rel. Téc., Universidade de São Paulo.
- Knoll, M. (1935) Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter körper, *Z tech. Phys.*, pp. 467–475.
- Lee J. Suttner, P. K. D. (1986) Alluvial sandstone composition and paleoclimate, i. framework mineralogy, *SEPM Journal of Sedimentary Research*, **Vol. 56**.
- Li, J.; Gong, B. e Wang, H. (2016) Mixed integer simulation optimization for optimal hydraulic fracturing and production of shale gas fields, *Engineering Optimization*, **48**(8):1378–1400.
- Lira, H. e Neves, G. (2013) Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **8.3**:110–117.
- Lu, Y. (2016) Electron Microscopy Characterization of the Pore System in Gas Shale, Dissert. de Mestrado, The University of Sydney.
- Magara, K. (1980) COMPARISON OF POROSITY-DEPTH RELATIONSHIPS OF SHALE AND SANDSTONE, *Journal of Petroleum Geology*, **3**(2):175–185.

- Magnavita, L. (1996) Sobre implantação da fase sin-rifte em riftes continentais, pp. 335–338, Salvador, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Sociedade Brasileira de Geologia.
- Martins, R. (1998) A descoberta dos raios x: O primeiro comunicado de röntgen, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **20**(4):373–391.
- Mehana, M. e El-monier, I. (2016) Shale characteristics impact on nuclear magnetic resonance (NMR) fluid typing methods and correlations, *Petroleum*, **2**(2):138–147.
- Middleton, R.; Gupta, R.; Hyman, J. e Viswanathan, H. (2017) The shale gas revolution: Barriers, sustainability, and emerging opportunities, *Applied Energy*, **199**:88–95.
- Milani, E. e Davison, I. (1988) Basement control and transfer tectonics in the recôncavo-tucano-jatobá rift, northeast Brazil, *Tectonophysics*, **154**:41–70.
- Milhomem, P. S.; Maman, E. J.; Oliveira, F.; Carvalho, M. e Souza-Lima, W. (2003) Bacias sedimentares brasileiras: Bacia do recôncavo, Phoenix, (11).
- Motta, J.; L, A.; Baltar, C.; Bezerra, M.; Cabral, M. e J.M. (2008) Rochas e minerais industriais: usos e especificações, cap. 31, CETEM-MCT, 2^o edic..
- O'Brien, N. R. e Slatt, R. M. (1990) *Argillaceous Rock Atlas*, Springer New York.
- Okunlola, O. e Idowu, O. (2012) The geochemistry of claystone-shale deposits from the maastritchian patti formation, southern bida basin, Nigeria, *Earth Sciences Research Journal*, **16**:139–150.
- Oliveira, E. (2011) Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de Raios X, Dissert. de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Oliveira, L. (2012) Estudo de fraturas e diagênese em folhelhos produtores de hidrocarbonetos do Membro Gomo da Formação Candeias, Bacia do Recôncavo: Correlação tipos de fraturas X evolução diagenética, Dissert. de Mestrado, Universidade Federal da Bahia.
- de Oliveira, N. (2006) Efeitos do gradiente do campo magnético na determinação da porosidade por ressonância magnética nuclear, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia.
- Ponte, F.; Northfleet, A. e Pena, C. (1972) Evolução paleológica do Brasil oriental e África ocidental, Petrobras/SEPES/DIDEP/SETUP-BA/CEGEP-IV, **Relatório número 6, p.1072**.
- Potter, P.; Maynard, J. e Pryor, W. (1980) *Sedimentology of Shale*, Springer-Verlag, New York, NY, 1^o edic..

- Potts, P. e Webb, P. (1992) X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Geochemical Exploration*, **44**:251–296.
- Ratkovski, D. (2015) Produção e caracterização de filmes de Bi-Mn crescidos por evaporação térmica, Dissert. de Mestrado, Universidade Federal do Paraná.
- Rogner, H. (1997) An assessment of world hydrocarbon resources, *Annual Review of Energy and the Environment*, **22**:217–262.
- Roser, B. P. e Korsch, R. J. (1986) Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio, *The Journal of Geology*, **94**(5):635–650.
- Sakhaee-Pour, A. e Bryant, S. (2012) Gas permeability of shale, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, **15**(04):401–409.
- Santos, C. F. e Braga, J. A. E. (1990) O "Estado da Arte" da Bacia do Recôncavo, *Boletim de Geociências, Petrobras*, vol. 4, n.1, p. 35-43, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Schön, J. (2011) *Physical Properties of Rocks: A Workbook*, ISBN 9780444537966.
- Scotchman, I. C. (2016) Shale gas and fracking: exploration for unconventional hydrocarbons, *Proceedings of the Geologists Association*, **127**(5):535–551.
- Serra, O. (1990) *Clay, Silt, Sand, Shales*, Schlumberger.
- da Silva, A. (2013) Caracterização mineralógica por difração de Raios X e determinação de Terras Raras por IPC-MS de rochas da região sul da Bahia, Dissert. de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- Silva, O. B.; Caixeta, J. M.; Milhomem, P. S. e Kosin, M. D. M. (2007) Bacia do recôncavo, *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **15**(2):423–432.
- Singer, A. e Müller, G. (1979) Chapter 3 diagenesis in argillaceous sediments, In: *Developments in Sedimentology*, pp. 115–212, Elsevier.
- Sondergeld, C.; Ambrose, R.; Rai, C. e Moncrieff, J. (2010) Micro-structure studies of gas shales, In: *SPE Unconventional Gas Conference and Exhibition*, pp. 1–17, Pittsburgh, Pennsylvania, SPE Paper 131771.
- Song, Y.-Q.; Venkataramanan, L.; Hürlimann, M.; Flaum, M.; Frulla, P. e Straley, C. (2002) T₁-T₂ correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion, *Journal of Magnetic Resonance*, **154**(2):261–268.
- Speight, J. (2013) *Shale Gas Production Processes*, Elsevier, Oxford, UK.
- Streli, C.; Wobrauschek, P. e Kregsamer, P. (1999) X-ray fluorescence spectroscopy, applications, In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 2478–2487, Elsevier.

- Taioli, F. (2013) Gás de folhelho no brasil – perspectivas e dúvidas, Anais da 65^a reunião anual da SBPC, Recife, PE.
- Tiab, D. e Donaldson, E. (2016) Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties, Elsevier, 4^o edic..
- Tinni, A.; Sondergeld, C. e Rai, C. (2014) Nmr t1-t2 response of moveable and non-moveable fluids in conventional and unconventional rocks, In: *International Symposium of the Society of Core Analysts*.
- Valori, A.; den Berg, S. V.; Ali, F. e Abdallah, W. (2017) Permeability estimation from NMR time dependent methane saturation monitoring in shales, *Energy & Fuels*, **31**(6):5913–5925.
- Vieira, C. M. F.; Jr., L. A. P. e Monteiro, S. N. (2006) Effect of kaolinitic clays from the state of rio de janeiro in the composition of whiteware floor tile bodies, *Cerâmica*, **52**(322):138–145.
- Von Ardenne, M. (1938) Das elektronen-rastermikroskop. theoretische grundlagen., *Z. Tech. Phys*, **109**:553–578.
- Wang, J.; Luo, H.; Liu, H.; Lin, J.; Li, L. e Lin, W. (2016) Extracting natural gas through desorption in shale reservoirs, *PETROLEUM EXPLORATION AND DEVELOPMENT*, **43**(1):158–165.
- Wiederkehr, F. (2013) Análise tectono-estratigráfica das Formações Itaparica e Água Grande (Bacia do Recôncavo, Bahia), Dissert. de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Yaalon, D. H. (1962) Mineral composition of the average shale, *Clay Minerals*, **5**(27):31–36.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço à Rede GASBRAS e ao INCT-GP

Agradeço ao Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia (CPGG/UFBA).

Agradeço ao Laboratório de Petrofísica do Observatório Nacional - LabPetrON pela presteza, recepção e todo suporte necessário para a realização dos experimentos.

Ao Laboratório Professor Tessandro Monteiro do Instituto de Geociências da UFBA e em especial ao Prof. Ernande Melo por tantas vezes ter me recebido e me auxiliado.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia pela eficiência e rapidez na realização dos experimentos e a Diego Novais por ter criado a ponte que permitiu essa conexão acontecer.

Ao Laboratório de Petrofísica da UFBA que está iniciando suas atividades e foi o primeiro local que tive contato com a petrofísica de laboratório

Ao meu orientador Professor Marcos Alberto Rodrigues Vasconcelos por aceitar o desafio de me orientar em petrofísica, pelas colaborações, ideias, críticas positivas e estímulos que deram corpo ao trabalho e propiciaram a finalização desta dissertação.

Aos meus professores, desde de minha alfabetização até a pós-graduação, porque o conhecimento é cumulativo, e para este trabalho ser apresentado cada um contribuiu a sua maneira. Por todas as vezes que me incentivaram a não desistir, sanaram minhas dúvidas e me desafiaram a ser melhor.

À minha mãe, Arlete, que desde cedo me encorajou e auxiliou a estudar, me deixando livre para escolher o caminho que mais me interessasse sem exercer pressões, por ser uma fiel conselheira e excelente ouvinte. À minha família, em especial minhas tias e avó que sem dúvidas foram responsáveis por moldar meu caráter e acreditar em mim.

Ao meu namorado, Aleksandro Guerra, que me acompanha desde o primeiro semestre da

graduação me ensinando, apoiando, dando ideias e me impelindo a continuar mesmo nos momentos em que pensei não ser forte para seguir em frente. Obrigada por sua paciência e dedicação, por rir comigo e enxugar minhas lágrimas.

À família de Alexsandro, meus sogros, Sandra e Moisés e meus cunhados Alexsandra, Alisson e Rafael.

As minhas amigas de graduação: Tati, Marina e Paula por me acompanharem nessa jornada e, apesar de não termos seguidas juntas na pós, seguimos juntas na vida. Também a todos meus colegas que de alguma forma contribuíram para que eu esteja aqui.

7

Apêndice

Apresenta-se neste apêndice os resultados dos difratogramas, imagens MEV, e espectro EDS gerados para algumas amostras. Estes resultados estão apresentados na mesma ordem em que o corpo do trabalho.

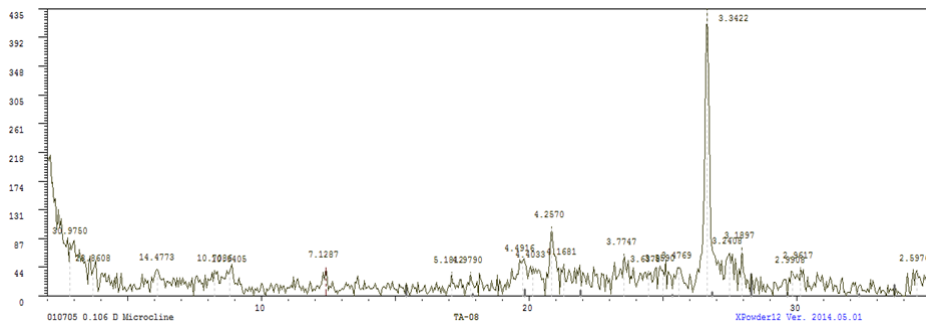


Figura (7.1) Difratograma da amostra TA08.

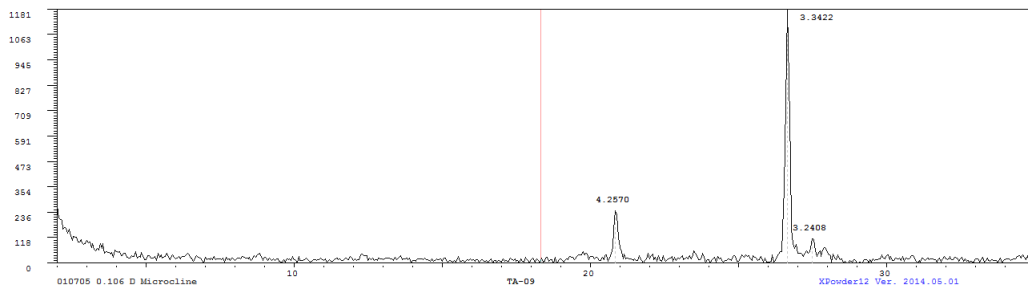


Figura (7.2) Difratograma da amostra TA09.

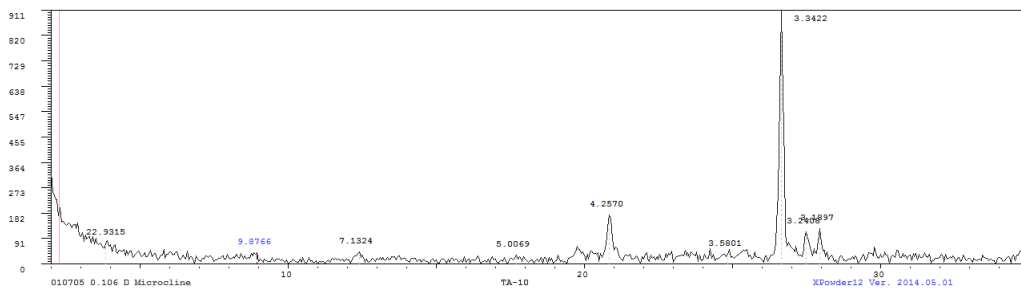


Figura (7.3) Difratoograma da amostra TA10.

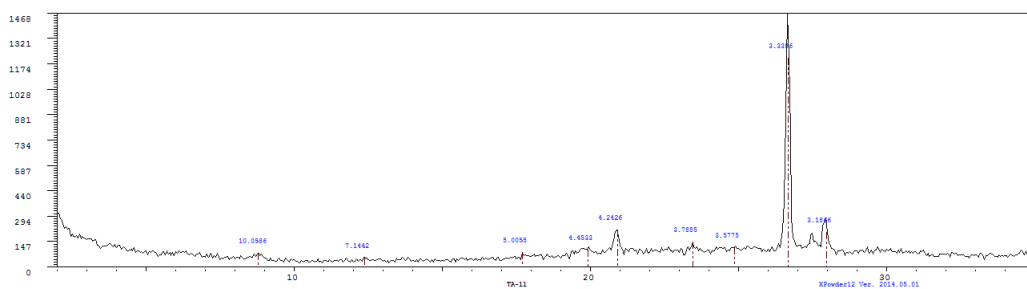


Figura (7.4) Difratoograma da amostra TA11.

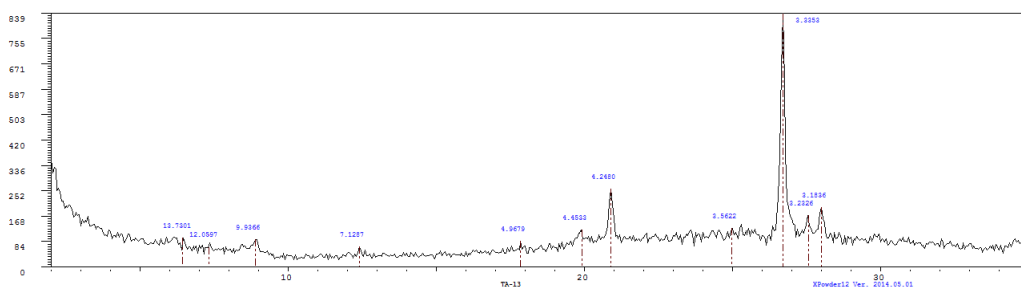


Figura (7.5) Difratoograma da amostra TA13.

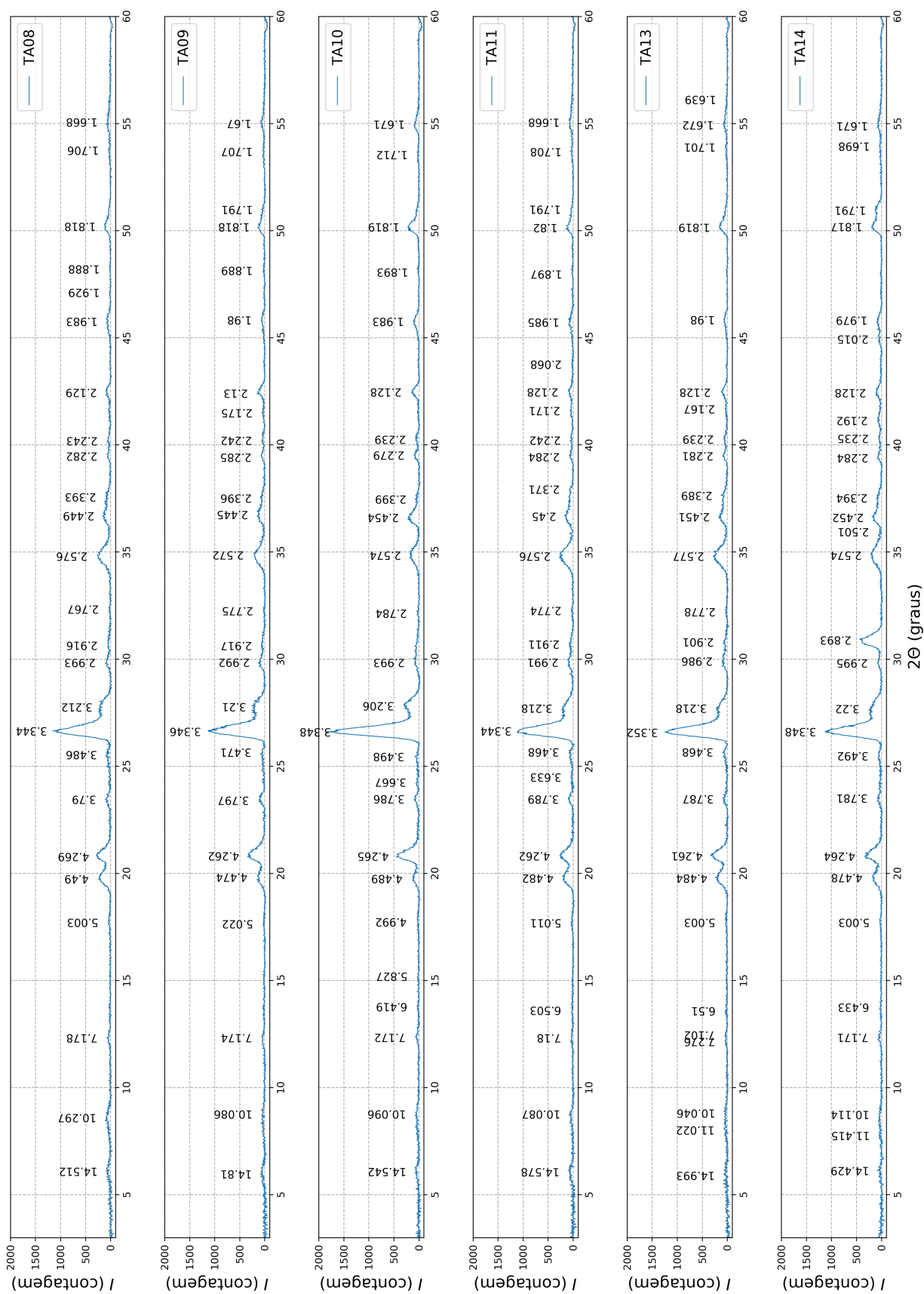


Figura (7.6) Difratomogramas das amostras TA08, TA09, TA10, TA11, TA13 e TA14.

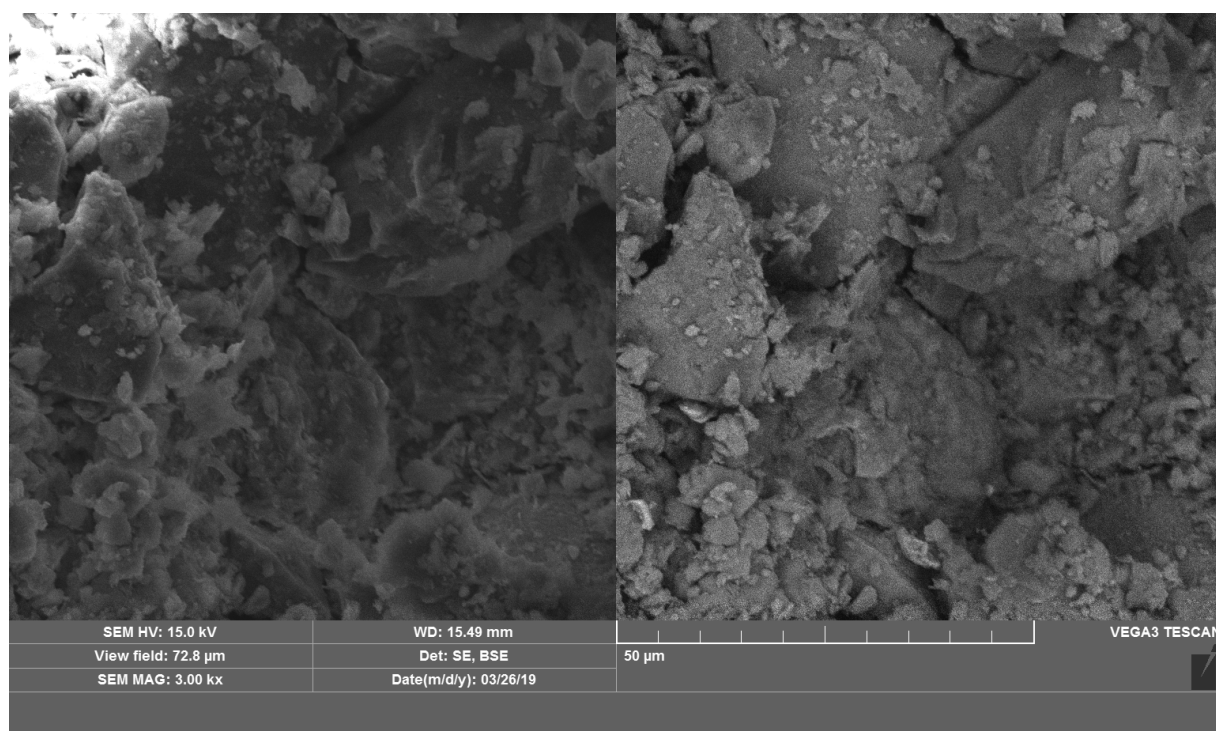


Figura (7.7) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA06. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.

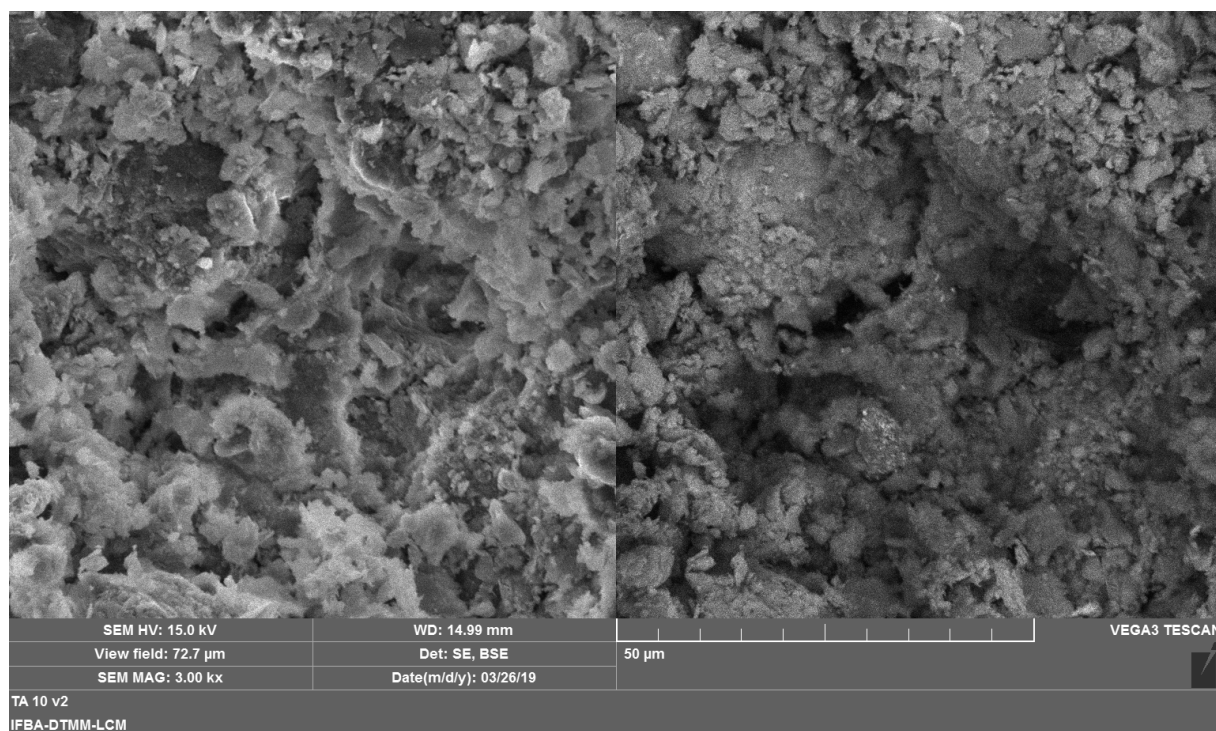


Figura (7.8) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA10. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.

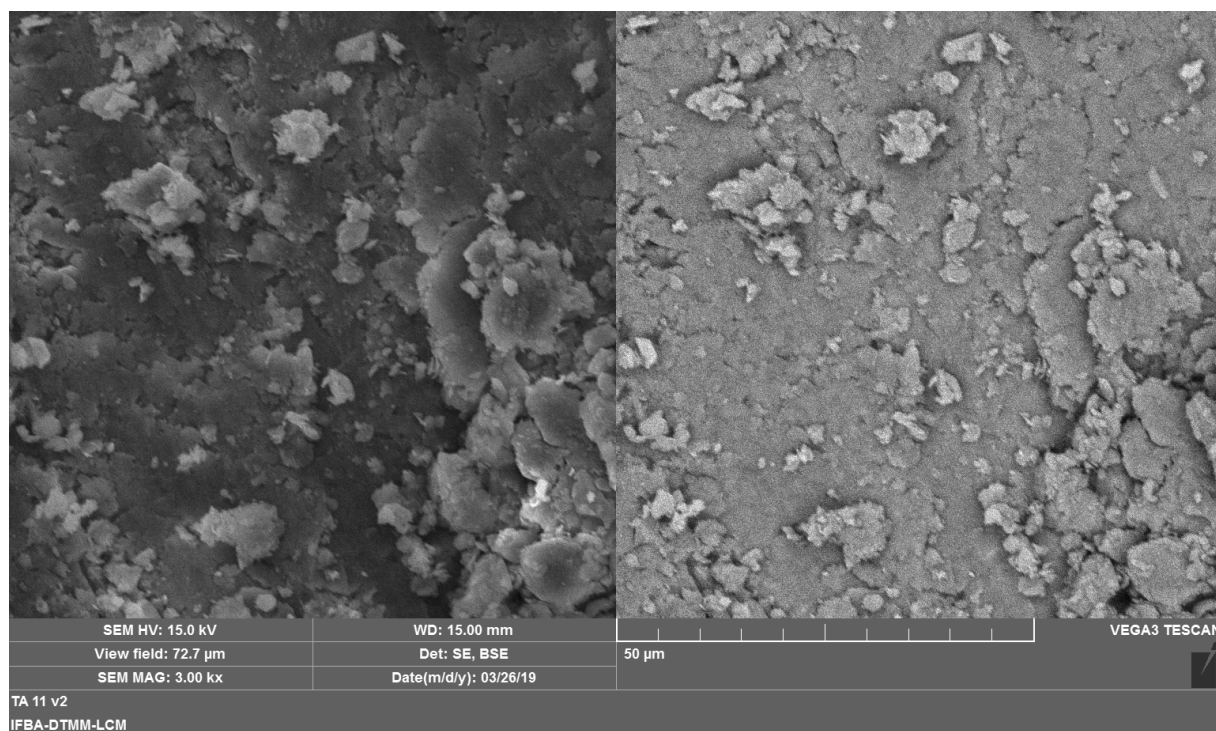


Figura (7.9) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA11. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.

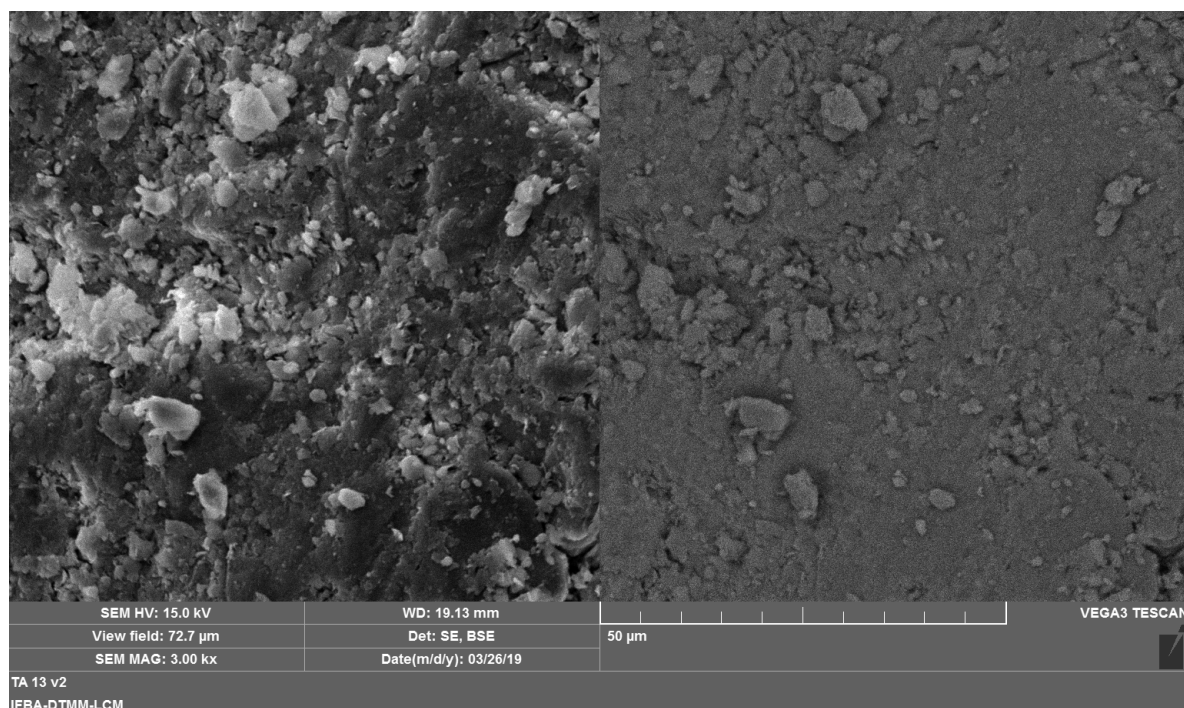


Figura (7.10) Imagem feita com o microscópio eletrônico de varredura da amostra TA13. À esquerda, captura realizada com elétrons secundários destacando a topografia. À direita, captura realizada com elétrons retroespalhados, destacando a composição. Magnitude de 3.000 vezes.

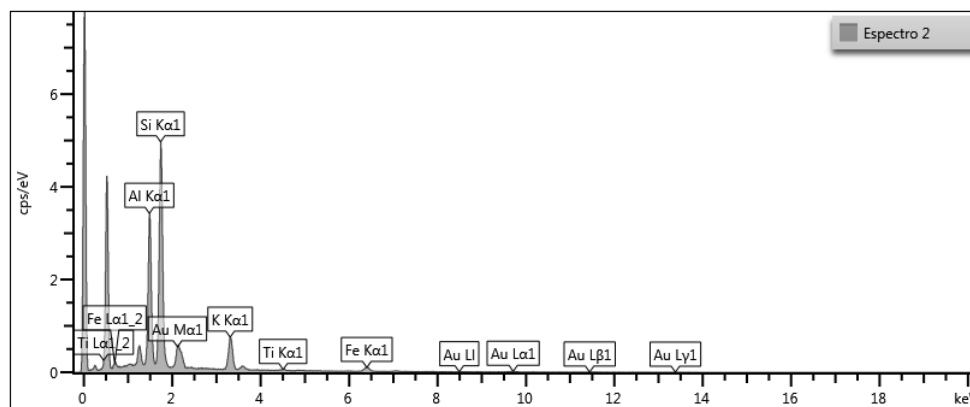


Figura (7.11) Espectro EDS da amostra TA06

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Al	27,19	<i>Al₂O₃</i>
Si	50,18	<i>SiO₂</i>
K	14,71	<i>KBr</i>
Ti	0,72	<i>Ti</i>
Fe	7,20	<i>Fe</i>

Tabela (7.1) Espectro EDS de composição da amostra TA06.

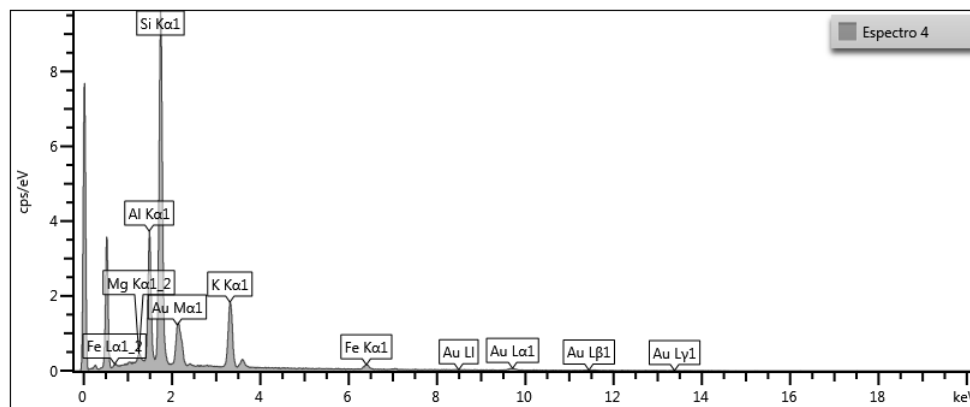


Figura (7.12) Espectro EDS da amostra TA09

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Mg	1,05	<i>MgO</i>
Al	17,04	<i>Al₂O₃</i>
Si	54,05	<i>SiO₂</i>
K	22,11	<i>KBr</i>
Fe	5,75	<i>Fe</i>

Tabela (7.2) Espectro EDS de composição da amostra TA09.

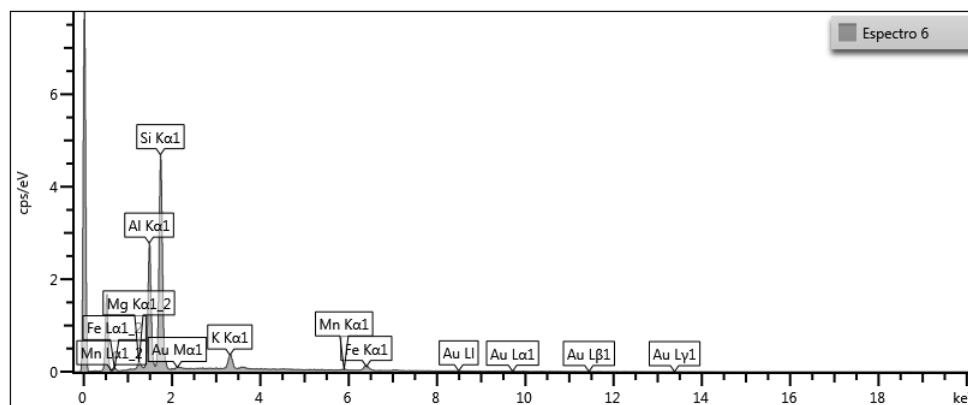


Figura (7.13) Espectro EDS da amostra TA10

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Mg	1,45	<i>MgO</i>
Al	25,53	<i>Al₂O₃</i>
Si	55,40	<i>SiO₂</i>
K	7,42	<i>KBr</i>
Mn	1,18	<i>Mn</i>
Fe	9,01	<i>Fe</i>

Tabela (7.3) Espectro EDS de composição da amostra TA10.

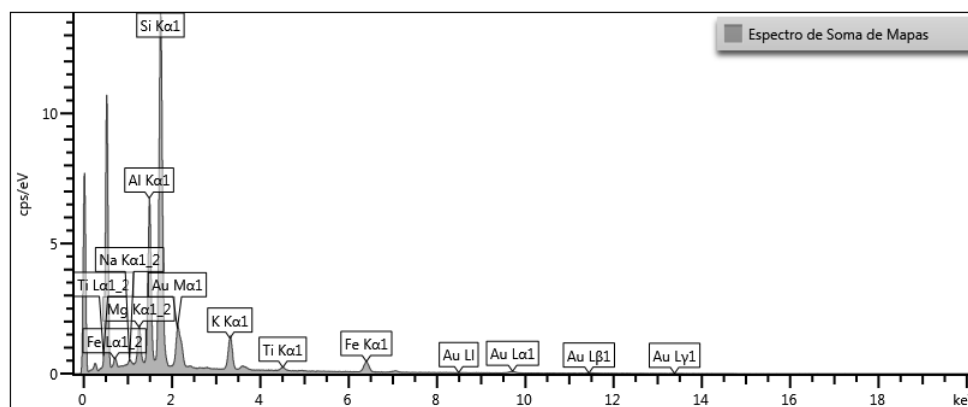


Figura (7.14) Espectro EDS da amostra TA11

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Na	0,65	<i>Albita</i>
Mg	4,65	<i>MgO</i>
Al	20,34	<i>Al₂O₃</i>
Si	51,58	<i>SiO₂</i>
K	9,62	<i>KBr</i>
Ti	1,65	<i>Ti</i>
Fe	11,5	<i>Fe</i>

Tabela (7.4) Espectro EDS de composição da amostra TA11.

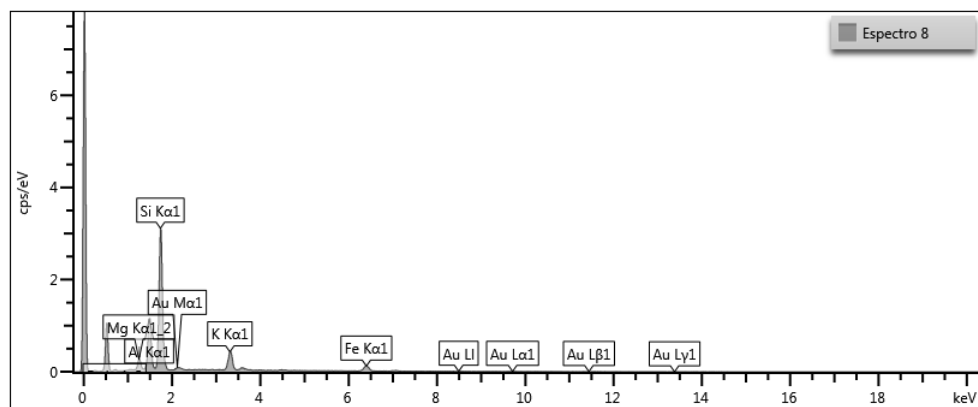


Figura (7.15) Espectro EDS da amostra TA13

Elemento	Wt%	Rótulo Padrão
Mg	3,56	<i>MgO</i>
Al	16,53	<i>Al₂O₃</i>
Si	51,11	<i>SiO₂</i>
K	14,03	<i>KBr</i>
Fe	14,78	<i>Fe</i>

Tabela (7.5) Espectro EDS de composição da amostra TA13.