Universidade Federal do Rio de Janeiro



## ESTUDO DA POROSIDADE EM ROCHAS CARBONÁTICAS DA BACIA DE SÃO JOSÉ DO ITABORAÍ-RJ UTILIZANDO TÉCNICAS MINERALÓGICAS COMO FERRAMENTA COMPLEMENTAR

Renato Mota Xavier de Meneses



## ESTUDO DA POROSIDADE EM ROCHAS CARBONÁTICAS DA BACIA DE SÃO JOSÉ DO ITABORAÍ-RJ UTILIZANDO TÉCNICAS MINERALÓGICAS COMO FERRAMENTA COMPLEMENTAR

Renato Mota Xavier de Meneses

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências (Geologia).

Orientador(es):

Julio Cezar Mendes Paula Lucia Ferrucio da Rocha

Rio de Janeiro Dezembro de 2012

## ESTUDO DA POROSIDADE EM ROCHAS CARBONÁTICAS DA BACIA DE SÃO JOSÉ DO ITABORAÍ-RJ UTILIZANDO TÉCNICAS MINERALÓGICAS COMO FERRAMENTA COMPLEMENTAR

Renato Mota Xavier de Meneses

Orientadores : Julio Cezar Mendes e Paula Lucia Ferrucio da Rocha

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Geologia).

Aprovada por:

Presidente:

Rio de Janeiro Dezembro de 2012

M543e	Meneses, Renato Meneses Xavier
	Estudo da porosidade em rochas carbonáticas da bacia de
	São José do Itaboraí-RJ utilizando técnicas mineralógicas como
	ferramenta complementar / Renato Mota Xavier de Meneses –
	Rio de Janeiro: UFRJ, Instituto de Geociências, 2012.
	68 p. ; 30 cm.
	Orientadores: Julio Cezar Mendes
	Paula Lucia Ferrucio da Rocha
	Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de
	Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2012.
	1. Rochas – São José do Itaboraí, Bacia de (RJ) – Teses. 2.
	Rochas – permeabilidade – Teses. 3. Mecânica das rochas –
	Teses, I. Título, II. Mendes, Julio Cezar, III. Rocha, Paula
	Lucia Ferrucio da IV. Universidade Federal do Rio de Janeiro

"A persistência é o menor caminho do êxito" (Charles Chaplin)

## AGRADECIMENTOS

Nessa longa jornada bastante trabalhosa e cheia de desafios gostaria de agradecer especialmente:

Aos professores Paula Lucia Ferrucio da Rocha e Júlio Mendes pela orientação.

Ao gerente do laboratório de rochas do centro de Pesquisa da empresa Schlumberger.

Aos professores da UERJ Maria Antonieta e Sergio Bergamaschi por disponibilizar as amostras de rochas para as análises.

Aos colegas – Henrique Kanh e Giuliana Ratti-da Escola Politécnica da USP pela ajuda na aquisição dos dados.

Ao Giovanni Stael do observatório Nacional pela aquisição dos dados de permeabilidade e porosidade nos equipamentos lá instalados.

A Jane Nobre do CPRM pela ajuda na descrição das lâminas delgadas.

A Ana Gauza pela ajuda na orientação da formatação das referências bibliográficas

Ao programa de pós-graduação da UFRJ pela confiança e oportunidade.

Ao meu pai Xavier, minha mãe Cátia e às minhas irmãs Aixa e Tatiana pelo carinho.

Finalmente, a todos os funcionários desta instituição e demais pessoas que embora não tenham sido citados nominalmente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

"A persistência é o menor caminho do êxito" (Charles Chaplin)

## RESUMO

Neste trabalho será apresentado um estudo petrofísico em amostras de sedimentos químicos da bacia de São José do Itaboraí, RJ. Nas amostras estudadas foram realizadas medidas de porosidade e permeabilidade e utilizadas as técnicas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios X e descrição de lâminas delgadas com o objetivo de identificar parâmetros texturais e composição mineralógica e associá-los aos dados de porosidade e permeabilidade obtidos. A escolha da bacia se deveu à sua constituição predominante de rochas carbonáticas, que tem tido relevância no cenário petrolífero atual. As amostras estudadas foram classificadas, segundo suas características megascópicas e microscópicas, em Calcário Travertino (CT), Brecha Carbonática (CR), Calcárenito Oolítico (CO) e Conglomerado Clasto Suportado (CI) A determinação dos valores de permeabilidade e porosidade foi realizada pelos equipamentos AP-608 da Coretest, Ultra-pore 300 e Ultraperme 500 da Corelab. Resultados de Difração de Raios X e MEV foram obtidos em equipamentos da Escola Politécnica da USP. Nos resultados obtidos foi possível perceber heterogeneidade nos dois principais litotipos estudados, apesar dos valores de porosidade não terem variado muito (entre 0 e 2,5%). No CR (brecha carbonática) ao mesmo tempo em que os fragmentos angulosos de microclina geram espaços porosos eles se alteram em fragmento tamanho argila preenchendo esses poros, justificando os baixíssimos valores de porosidade e permeabilidade. No CT (travertino) observou-se que o maior empacotamento ou adensamento dos cristais de carbonato" e a impregnação por agregados de goethita colaboraram para obstrução dos poros, gerando baixa permeabilidade e porosidade. Os estudos realizados nesta dissertação são relevantes, haja vista importantes reservas de petróleo mundiais encontraremse em rochas carbonáticas.

Palavras-chave: 1. Bacia de São José do Itaboraí ; 2 Petrofísica, 3. Rochas carbonáticas

## ABSTRACT

This paper will present a study on petrophysical samples of chemical sediments in the São José do Itaboraí basin basin, RJ. The samples studied were measured porosity and permeability and techniques used scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction and description of thin sections in order to identify textural and mineralogical composition parameters and associate them with data of porosity and the permeability obtained. The choice of the basin was due to its predominant formation of carbonate rocks, which have been relevant in the current scenario oil. The samples were classified according to their microscopic and megascópic characteristics in Limestone Travertine (CT), Brecha Carbonate (CR), oolitic limestone (CO) and Clastic supported conglomerate (CI) The determination of porosity and permeability values was performed by equipment AP-608's Coretest, Ultra-pore 300 and Ultra -perme 500 of Corelab. Results of X-Ray Diffraction and SEM were obtained on equipment at the Polytechnic School of USP. In the results we see heterogeneity in the two main lithotypes studied, despite the porosity values did not vary much (between 0 and 2.5%). In CR (gap carbonate) while the angular fragments microcline generate pore spaces they change in size fragments clay capping these pores, justifying the extremely low porosity and permeability values. In CT (travertine) observed that the highest packing density or the carbonate crystals and impregnation by aggregates of goethite collaborated to clogged pores, resulting in low permeability and porosity. The studies in this thesis are relevant, given considerable oil reserves worldwide find themselves in carbonate rocks.

Key-Words: 1-São José do Itaboraí basin, 2- Petrophysics 3- Carbonate rocks

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem do Google com contorno delimitando a bacia sedimentar de São José do Itaboraí	3
Figura 2 - Mapa de distribuição dos quatro riftes do SRCB	6
Figura 3- Mapa geológico da bacia de são José do Itaboraí	7
Figura 4 - Mapa litológico e estrutural da bacia de São José do Itaboraí	8
Figura 5 – Coluna Litoestratigrafica da bacia	14
Figura 6 – Foto de lâmina de arenito com exemplos de porosidades	19
Figura 7Tipos de poros fabric seletivos em carbonatos segundo a classificação de Choquette & Pray 1970	21
Figura 8 — Tipos de poros fabric não seletivo em carbonatos segundo a classificação de choquette & Pray 1970	21
Figura 9 – Figura de representação esquemática e formula de aquisição da permeabilidade	23
Figura 10 – laminas das litologias estudadas neste trabalho, impregnadas com resina e corante azul.	25
Figura 11 – Fotos dos plugs utilizados nos ensaios de porosidade e permeabilidade	26
Figura 12- Foto do equipamento permo-porosimetro, Coretest AP-608	27
Figura 13 – Foto do equipamento porosímetro e permeâmetro da Corelab	28
Figura 14 – Foto do equipamento de raio-x, utilizado neste trabalho	32
Figura 15 - Gráfico com as medidas de densidade de grãos medida nos dois porosímetros	35
Figura 16 –Gráfico das diferenças nas medidas de densidade de grão mostrada na figura 15 Figura 17- Gráfico com as medidas de volume de poros medido no porosímetro da Corelab	35 37
Figura 18- Gráfico com as medidas de volume de grãos medidos nos equipamentos da Coretest e da Corelab	38
Figura 19- Gráfico com os dados da porosidade calculada obtidos pelo Ap-608 em vermelho e em azul a porosidade obtida pelo equipamento Ultra Pore 300	40
Figura 20- Gráfico das diferenças dos valores de porosidade (Φ)	40
Figura 21 - Fotos da brecha carbonática (CR) da Bacia de São José do Itaboraí	43
Figura 22 - Fotos com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 1 da brecha carbonática (CR)	45
Figura 23- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 2 da brecha carbonática (CR)	46
Figura 24- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 3 da brecha carbonática (CR)	47
Figura 25- Foto com nicois cruzados da lâmina 4 da brecha carbonática (CR).	48
Figura 26- Foto com nicois cruzados da Lâmina 4 da brecha carbonática (CR).	48
Figura 27 -Gráfico Pizza com as percentagens dos componentes na amostra da brecha carbonática obtidas pela DRX	49

Figura 28 - Mapeamento por EDS da brecha carbonática - CR	50
Figura 29 - Mapeamento por EDS da brecha carbonática - CR	50
Figura 30- Mapeamento por EDS da brecha carbonática - CR	51
Figura 31 - Fotos do calcário travertino (TR) da Bacia de São José do Itaboraí	52
Figura 32 - Foto de afloramento da bacia de São José do Itaboraí mostrando o contado do TR com o CR	53
Figura 33- Localização do ponto onde foi fotografado o afloramento do contato do CR com o TR	53
Figura 34- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 1 do calcário travertino (TR)	54
Figura 35 - Foto com nicois descruzados e cruzados da lâmina 1 do calcário travertino (TR).	55
Figura 36 - Gráfico Pizza com as percentagens dos componentes na amostra do calcário travertino (TR) obtidas pela – DRX	55
Figura 37- Mapeamento por EDS do calcário travertino - TR	56
Figura 38 - Mapeamento por EDS do calcário travertino - TR	57
Figura 39 - Detalhamento da figura 38, com magnitude de 40000 e 80000 vezes	57
Figura 40 - Visualização dos poros do calcário travertino preenchidos com os cristais de goethita	58
Figura 41 - Mosaico de figuras com visualizações do TR obtidas no MEV	59
Figura 42 - Fotos de amostra de mão do Conglomerados clasto suportado (CI) da Bacia de São José do Itaboraí .	60
Figura 43 - Lâminas delgadas de Conglomerado clasto suportado em nicois cruzados e descruzados.	61
Figura 44 - Fotos do plug do calcarenito oolítico (CO) utilizado nos ensaios de petrofísica	62
Figura 45 -lâminas delgadas do Calcarenito oolítico com nicois descruzados e cruzados	62

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro1- Classificação das bacias sedimentares brasileiras	4
Tabela 1 - Descrição da seqüência estratigráfica	13
Tabela 2 - Valores de massa específica, porosidade e permeabilidade obtidos no equipamento	42

Sumário	Página
AGRADECIMENTO	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS E QUADROS	viii
1- INTRODUÇÃO.	1
1.1- Objetivo do Trabalho	2
1.2 - Justificativa do Trabalho	2
1.3 - Área de Estudo	3
1.3.1 - Geologia Regional	4
1.3.2 - Geologia Local e Estratigrafia da Bacia de São José do Itaboraí	9
1.4 - Organização e Custo da Dissertação	15
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – ROCHAS CARBONÁTICAS, POROSIDADE E	16
PERMEABILIDADE	
2.1 - Tipos de Porosidade	16
2.1.1 - Porosidade Total e Absoluta	17
2.1.2 - Porosidade Efetiva	17
2.2 - Medida de Porosidade	18
2.3 - Porosidade das Rochas Carbonáticas	19
2.4 - Permeabilidade e Lei de Darcy	22
2.5 - Tipos de Permeabilidades	24
3- MÉTODO	25
3.1- Petrofísica Básica	26
3.2 - Estudo Petrográfico por microscopia	30
3.3 - Microscópio Eletrônico de Varredura	31
3.4 - Difração de Raios-x	32
3.4.1 - Fração Total	33
4- RESULTADOS	34
4.1 - Petrofísica Básica (densidade de graos, Κ,Φ)	34
4.1.1- Densidade de Graos	34
4.1.2 - Volume de Poros	30
4.1.3 - Volume de Graos	3/ 20
4.1.4 - Porosidade	30 40
4.1.3 - Permeabilidade 4.2 - Discussão dos Resultados de Petrofísica com Base, nos Dados de	40
4.2 - Discussão dos Resultados de Petionista com base nos Dados de MEV DRX e Descrições Macro e Microsconica da Rocha	43
4 2 1 - Brecha Carbonática	43
4 2 2 - Calcário Travertino	
4.2.3 - Conglomerado Clasto Suportado	60
4.2.4 - Calcarenito Oolítico	61
5- CONCLUSÃO	63
6-REFÊRENCIA BIBLIOGRAFICA	66
ANEXO 1	70
	84

## 1-INTRODUÇÃO

Atualmente, grandes reservas de óleo, 50% da produção mundial, estão armazenadas em reservatórios de rochas carbonáticas. Exemplo disto é o reservatório carbonático do campo petrolífero de Ghawar, na Arabia Saudita, que tem produção de 5 milhões de barris de petróleo/dia. Estes reservatórios têm como característica principal a sua complexidade, uma vez que são muito heterogêneos (Ameen, 2009).

Com as dificuldades físicas inerentes à prática da prospecção de recursos minerais subterrâneos, os ensaios de petrofísica básica (porosidade e permeabilidade – K, $\Phi$ ), as técnicas de MEV, difração de raios X e descrição de lâminas delgadas são ferramentas fundamentais para caracterizar mais detalhadamente a composição da rocha reservatório, auxiliando na tomada de decisão do geólogo exploracionista.

O entendimento dos valores de permeabilidade e porosidade passa pelo conhecimento detalhado da estrutura dos poros. Isto é um problema de fronteira na petrofísica de rochas carbonáticas.

O conhecimento preciso das propriedades físicas das rochas é tema de diversos trabalhos científicos, teses e dissertações tais como Gaspari (2008) que apresenta uma estimativa de valores de permeabilidade intrínseca utilizando métodos computacionais, onde a partir dos valores dos tamanhos dos poros pode-se desenvolver uma estimativa do cálculo de permeabilidade.

Os estudos de determinação de porosidade e permeabilidade não se restringem às áreas das geociências, podendo-se, por exemplo, citar os trabalhos na área da engenharia de GOMES *et al.* (1999), Sato Neide (2002) e outros. Entretanto, o trabalho de determinação de heterogeneidades internas e a distribuição de fases

1

fluidas no reservatório é um trabalho de rotina na indústria de E&P, tornando-se possível delimitar e estimar reservas, determinando, inclusive, a quantidade de óleo *in place*.

Considerando-se a importância dos estudos mineralógicos e físicos para a avaliação do potencial de produção de óleo e gás em rochas geradoras, esta dissertação traz um estudo de caso em rochas carbonáticas da Bacia de São José do Itaboraí, uma pequena bacia de idade Cenozóica (Paleoceno), aonde não há indícios de ocorrência de óleo ou gás.

### 1.1 - Objetivo e Motivação do Estudo

Os principais objetivos deste trabalho é a caracterização mineralógica e a determinação da porosidade das rochas carbonáticas da bacia de São José do Itaboraí ,visando a compreensão e interpretação da estrutura e forma dos poros dessas rochas. A motivação deste trabalho foi atender à demanda atual por estudos em rochas carbonáticas.

### 1.2 - Justificativa do Trabalho

Para estudar a petrofísica das rochas carbonáticas da bacia de Itaboraí foram efetuadas determinações de porosidade e permeabilidade e utilizadas as técnicas de preparação e descrição de lâminas delgadas, difração de raios X e MEV. Essas técnicas permitem caracterizar a mineralogia e fornecem informações sobre a origem da porosidade, possíveis estruturas deposicionais, mineralogia de preenchimento dos poros, tamanho dos poros, sua geometria e estimativa de porosidade.

Foram utilizados dois porosímetros a gás para determinar os valores de porosidade possibilitando assim uma comparação dos resultados. Com o permeâmetro foi possível descobrir o fluxo de fluido das litologias em questão e então determinar quantitativamente a porosidade e a permeabilidade das mesmas.

## 1.3 - Área de Estudo

A Bacia Calcária de São José do Itaboraí está localizada a aproximadamente 700 m a leste do Povoado de São José, distrito de Cabuçu, Município de Itaboraí (22°44'51" S e 42°51'21" W), Estado do Rio de Janeiro; distando de Niterói aproximadamente 25 Km(Figura 1).



Figura 1- Imagem do Google da bacia sedimentar de São José do Itaboraí com contorno marcado em amarelo e mapa índice com a localização do Município de Itaboraí (marcado em amarelo)no mapa do Rio de Janeiro. Adaptado de BERGQVIST*et al.*, 2008.

A bacia está delimitada pelo maciço de Niterói ao sul e pela Serra dos Órgãos ao norte, ocupando uma pequena parte do vale de afundamento Campo Grande-Guanabara - Rio Bonito. A bacia é uma depressão elíptica fechada encravada em rochas do embasamento cristalino medindo 1400 m na direção E-W, eixo maior, e 700 m, no eixo menor, de direção N-S, limitada ao sul pela falha de São José (BRITO, 1989).

## 1.3.1- Geologia Regional

A história da Bacia de São José remonta aos primórdios da separação das placas tectônicas Africana e Sul-Americana, que se deu no final do Jurássico e se intensificou no Cretáceo surgindo em conseqüência o Oceano Atlântico (aproximadamente 65 milhões de anos atrás). O tectonismo decorrente gerou inúmeras bacias, inclusive as do tipo rifte do vale do Paraíba do Sul e a própria Bacia Sedimentar de São José de Itaboraí (RODRIGUES-FRANCISCO, 1990).

O Quadro 1 apresenta a classificação das bacias sedimentares publicada em 2007 por Phoenix, com detalhe para a parte da bacia Cenozóica objeto deste trabalho (consulta ao site acessado em julho de 2009). A seta (em vermelho) na parte inferior do quadro indica que a bacia foi classificada segundo Klemme como tipo III, distencional-drift.

Quadro 1- Classificação das bacias sedimentares brasileiras indicando as correlações das idades geológicas com os estilos tectônicos de cada. Em relação à Bacia de Itaboraí, destaca-se a idade Cenozóica e um estilo tectônico Distencional-Rifte. Fonte: Phoenix, (2007).

DE	DACIA		CLASSIFICAÇÃO
IDAI	DACIA	KLEMME	ESTILO TECTÔNICO
0	Pantanal	?	INTRACRATÔNICA
zÓIC	Bananal		
ENOZ	Taubaté	III	DISTENCIONAL-DRIFT
G	Itaboraí		

A bacia de São José de Itaboraí está inserida no contexto do Sistema de Rifte

continental do sudeste do Brasil. Riccomini (1989) sugere que no Terciário Inferior uma extensão regional de direção NNW-SSE relacionada à inclinação termomecânica da Bacia de Santos reativou zonas de cisalhamento de direção ENE no embasamento Pré-Cambriano, o que levou a geração de semi-grabéns continentais. A bacia de Itaboraí é um destes semi-grabéns continentais formados. Na Figura 2 há uma seta indicando a localização aproximada da bacia no contexto regional.

O desnível entre a Serra do Mar e a Baixada de Itaboraí pode atingir cerca de 2000 m. A origem desse relevo se deve a movimentos tectônicos iniciados a cerca de 80 Ma que provocaram um amplo soerguimento da borda do continente, desde o Paraná até o Espírito Santo. Com o aumento da elevação de um lado, houve rompimento e conseqüente rebaixamento dos blocos adjacentes.

As áreas elevadas correspondem a Serra do Mar, da Mantiqueira e aos maciços Litorâneos. Já nas áreas rebaixadas formaram-se pequenas bacias sedimentares como é o caso de São José do Itaboraí, cuja idade é de aproximadamente 65 Ma. A Figura 3 mostra um pedaço do mapa geológico da área do entorno da bacia de São José de Itaboraí na escala de 1:65.000 (BERGQVIST, 2008).



Figura 2-Mapa de distribuição dos quatro riftes do SRCB (Sistema Rift Cenozóico do Sudeste do Brasil). (ZALÁN& OLIVEIRA, 2005). A localização aproximada da bacia está indicada pela seta.



## Mapa Geológico da Região da Bacia de Itaborai, RJ

Figura 3 - Mapa geológico da bacia de São José do Itaboraí. A bacia de São José do Itaboraí esta limitada pela falha principal (em preto), indicada pelo quadrado e seta vermelhos Fonte: BERGQVIST (2008)

As mais antigas rochas da área estudada pertencem ao Pré-Cambriano, que constitui o embasamento da Bacia Sedimentar de São José de Itaboraí. Essas rochas são, principalmente, biotita-gnaisses com intercalações de mármore lenticular, além de granitos e pegmatitos. As rochas Pré-Cambrianas são cortadas por veios e diques de rochas mais recentes, incluindo os veios de quartzo e pegmatitos, de idade indeterminada, e diques básicos e rochas alcalinas, de idade possivelmente mesozóica (RODRIGUES-FRANCISCO, 1978). Esse conjunto localiza-se numa faixa que ocupa a área desde Niterói e São Gonçalo, em direção a Rio Bonito, passando por Cabuçu, onde a Bacia está encaixada.

Ao Sul desta área estão os terrenos atribuídos ao Pré-Cambriano e ao norte, na área entre Monjolo, Itaboraí e Itambi, os terrenos são constituídos pelas formações continentais atribuídas ao Cenozóico. A bacia propriamente dita foi preenchida por uma sucessão de depósitos, principalmente carbonáticos, que se sobrepõem aos calcários cristalinos, gnaisses, granitos e pegmatitos localizados na parte mais profunda (BRITO, 1989).

A principal estrutura observada é a falha de São José, que delimita o sul da bacia. É uma falha normal, bastante evidente em observações de campo. No plano dessa falha já foram observadas pequenas falhas reversas. Brito *et al.* (1972) e Brito (1989) admitem que a Bacia é limitada em seu bordo sul por uma falha aproximadamente vertical e de sentido E-W, e cujo bloco formado pelo embasamento cristalino do bordo sul foi elevado, deixando uma depressão que foi posteriormente preenchida por calcário. O mesmo autor também admite o preenchimento da bacia por diferentes camadas de calcário com maior espessura ao longo da falha. No mapa da Figura 4 tal falhamento está ressaltado.



Figura 4- Mapa litológico e estrutural da bacia de São José do Itaboraí, indicando a falha de São José com direção SW-NE e uma falha transversal no sentido NW-SE. Fonte: BERGQVIST (2008)

#### 1.3.2- Geologia Local e Estratigrafia da Bacia de São José do Itaboraí

Os sedimentos depositados na bacia incluem clastos, constituídos basicamente de fragmentos de quartzo e feldspato angulosos, além de pedaços de rochas, e em matriz pelítica carbonática contendo fósseis de gastrópodes pulmonados em abundância. O embasamento cristalino da bacia é constituído de rochas ígneas e metamórficas, como gnaisses, migmatitos, granitos, pegmatitos e mármore do Pré-Cambriano (RODRIGUES FRANCISCO, 1989). As principais rochas desse embasamento são biotita-gnaisses com intercalações de mármore lenticular, além de migmatitos, granitos e pegmatitos.

O primeiro trabalho sobre a bacia foi de Leinz (1938, apud BERGQVIST et al., 2008), que descreveu as seguintes litologias: calcário travertino (fitado) puro, calcário cinzento maciço com fósseis de gastrópodes continentais e sedimento eluvial formado por mistura de lama com seixos arredondados e angulosos. O autor admitiu a origem da bacia através da formação de bancos de tufo calcário com crescimento lento da periferia para o centro, seguido de sedimentação lacustre. Vários estudos foram apresentados à medida que a explotação do calcário prosseguia e com isso novas informações foram surgindo.

Em relação aos sedimentos da base Rodrigues Francisco (1975) descreve como sendo uma seqüência de calcário de origem química (fitado e tufos) intercalados com calcários argilo-arenosos estão contidos fragmentos de rochas e minerais não-carbonáticos na fração clástica.

O calcário fitado apresenta-se com uma boa estratificação, em lâminas e leitos de cores variadas, predominando a cor branca, com maior espessura na parte central da bacia. Sobrepostos a estas camadas estão os calcários compactos de coloração cinza a amarelada de granulação fina e homogênea, com minerais detríticos (grãos de quartzo,

feldspatos, etc.) e uma rica fauna de gastrópodes continentais já atribuídos, por diversos autores, ao Mioceno, mas de idade de difícil determinação dentro do Cenozóico, entre o Paleoceno Superior e o Pleistoceno (Rodrigues-Francisco 1989). Concentrações de pisólitos e oolitos não são raras. Acima desses calcários há uma intercalação dos calcários fitados superiores típicos de precipitação rítmica, um tanto semelhantes aos inferiores, com calcário argiloso friável, com fragmentos grandes e angulosos de quartzo, feldspato e gnaisses. Sobrepostos aos citados leitos estão camadas aluviais com cascalheiras locais com fósseis de vertebrados pleistocênicos.

Segundo Ferrari (2001) pode-se averiguar que o calcário fitado desta bacia é de origem hidrotermal, indicado pela dissolução de mármores do embasamento por soluções meteóricas aquecidas. De acordo com Sant'Anna *et al.* (2000) a falha de São José existente na bacia teria atuado como o duto principal de aporte dessas soluções, gerando dessa forma a maior espessura de calcário na borda sul, junto a esta falha. A existência de veios de calcário travertino cortando o gnaisse reforça a hipótese de sua origem a partir de fontes hidrotermais e indicam que o hidrotermalismo foi acompanhado por tectonismo.

Segundo Ferrari (2001) "verificou-se também que o calcário travertino assume um arranjo bastante peculiar junto à falha da borda sul, constituindo um enxame de veios de calcário maciço a bandado de pequena espessura. Esses veios são visíveis cortando o gnaisse do embasamento, e são abundantes junto à falha de São José, constituindo um enxame subparalelo a ela, com um mergulho de alto grau e com espessura máxima, hoje preservada, de cerca de 3 metros". Baseando-se nos perfís de sondagem da companhia de mineração que explorou este calcário durante muitos anos, foi averiguado um maior volume de calcário junto à falha de São José, a sudeste, corroborando o seu papel como conduto principal para as soluções aquecidas. Ainda segundo Ferrari (2001), "o aumento progressivo na profundidade do embasamento da bacia para SW indicava que aí estava o seu depocentro. Adicionalmente, pode-se observar que a espessura máxima da bacia deve ter atingido um pouco mais do que 125 m referidos por Rodrigues Francisco *et al.* (1985)".

De acordo com Sant'Anna&Riccomini (2001), o embasamento cristalino da bacia é constituído por terrenos granito-gnáissicos proterozóicos contendo delgadas lentes de mármore

Segundo diversos autores, incluindo Leinz (1938 apud BERGQVIST *et al.*(2007) e Rodrigues Francisco & Cunha (1978), o preenchimento sedimentar da bacia de Itaboraí é composto, principalmente, por depósitos de travertino, designados de Formação Itaboraí por Oliveira (1956) e datados do Paleoceno pelo seu conteúdo fossílifero por Bergqvist & Ribeiro (1998).

Os calcários fitados (travertino), também estudados nesta dissertação, são a litofácies mais comum na Formação Itaboraí, sendo compostos pela alternância de bandas de coloração branca e marrom, ambas formadas por calcita prismática com crescimento em agregados de cristais orientados. Os depósitos de travertino fitados são mais espessos próximo à falha de São José, onde a subsidência térmica foi maior (SANT`ANNA & RICCOMINI, 2001). Adicionalmente, ocorrem calcários argilosos contendo grãos detríticos de quartzo e feldspato (2-30%), intercalados nos calcários fitados. Localmente são encontrados calcários oolíticos a pisolíticos e tufas (SANT`ANNA&RICCOMINI, 2001).

Estudos isotópicos realizados nestes calcários por Sant'anna *et al.* (2000) corroboraram com a interpretação de uma origem a partir de soluções hidrotermais ascendentes ao longo do plano de Falha de São José e enriquecidas em bicarbonato de cálcio pela lixiviação dos mármores proterozóicos do embasamento (Sant'Anna

11

&Riccomini, 2001).

Tibana *et al.* (1984) sugerem que os travertinos da Formação Itaboraí encontram-se interdigitados e recobertos por depósitos de leques aluviais da Formação Macabu, os quais finalizam a sedimentação paleogênica na Bacia de Itaboraí. Estudos palinológicos desta formação, realizados por Lima & Cunha (1986), forneceram uma idade próxima ao limite Paleoceno-Eoceno.

Klein & Valença (1984) descreveram um derrame de lava ankaramítica, com estrutura almofadada preservada, na borda norte da bacia. O derrame foi alimentado por um dique tubular de direção N45E, com cerca de dez metros de espessura e cento e cinqüenta metros de extensão, cortando tanto rochas do embasamento quanto conglomerados da Formação Macacu e calcário fitado da Formação Itaboraí. Os autores atribuíram a este magmatismo a silicificação no contato com os calcários, principalmente os fitados, a mudança de cor do conglomerado (de cinza para preto) e a carbonização de fragmentos vegetais em contato com as lavas.

Bergqvist *et al.* (2008) agruparam as associações de fácies presentes na Bacia de Itaboraí em três sequências estratigráficas (Tabela 1).

A sequência S1 ocorre sobre o embasamento Pré-Cambriano e é representada pela intercalação de calcários de origem química (fitados) e calcários com algum teor de clásticos, interdigitados com uma grande quantidade e diversidade de fósseis. Foram reconhecidas nesta sequência três litofácies principais: travertino, calcário cinzento e calcário oolítico-pisolítico (Bergqvist *et al.*,2008).

Após a deposição dos calcários da sequência S1 iniciou-se um processo de dissolução e abertura de fissuras formando a topografia cárstica da sequência S2. Nesta sequência são encontrados restos de plantas, anfíbios, repteis e aves e há somente uma litofácies caracterizada por margas e brechas de colapso de composição

similar à fácies de calcário cinzento, mas fracamente consolidada, transportadas para dentro destas cavidades por enxurradas e fluxo gravitacionais (Bergqvist *et al.*,2008)

A sequência S3 foi depositada após o encerramento do ciclo tectônico que formou a sequência S1 e dos processos erosivos que formaram a sequência S2. A sequência S3 é representada por uma única litofácies que é constituída por sedimentos terrígenos grossos (ruditos) progradando sobre o estrato paleocênico (Bergqvist *et al.*,2008).

Tabela	1- De	escrição	das	sequências	depos	sicionais	da	Bacia	de	Itaboraí	(Leinz	(1938)	apud
BERGQ	VIST e	et al. (200	8).										

Sequência inferior - (S1)	Mais antiga, carbonática, com predomínio do calcário travertino intercalado com leitos do calcário clástico argiloso cinza, bancos de oolititos e psólititos, além de outros tipos de rochas.
Sequência intermediaria - (S2)	Constituída de marga e por calciruditos, variando de material fino a grosseiro erodidos da sequência S1, e depositado (S2) nas fissuras criadas pela dissolução ao longo das fraturas.
Sequência superior - (S3)	Não contém carbonatos, sendo constituída quase que totalmente por depósitos arenoargilosos.

Após a deposição, os sedimentos da seqüência inferior foram submetidos a uma intensa atividade cárstica. Resultaram dessas inúmeras atividades, as cavidades que foram, posteriormente, preenchidas com material clástico, pobre em carbonatos.

Diante disso, a sequência inferior somente pode ser mais antiga que o Paleoceno Superior, talvez do Paleoceno inferior (RODRIGUES-FRANCISCO,1990). Em dissertação de mestrado, Carvalho (2001), comenta que a única datação absoluta em relação à Bacia de Itaboraí foi feita por Ricomini&Rodrigues-Francisco (1992). Os autores analisaram a amostra de um dique de ankaramito que atravessava o embasamento cristalino e os sedimentos carbonáticos. O método utilizado para determinar a idade foi a da datação radiométrica de K-Ar. Através desse método, a idade encontrada foi de 52,6 +/- 2,4 Ma. correspondendo ao Eoceno inferior ao médio.

Na Figura 5 a seguir é apresentada a coluna Litoestratigráfica da bacia de Itaboraí com os principais eventos deposicionais segundo Bergqvist *et al.* (2008).



Figura 5 - Coluna Litoestratigráfica representando os principias eventos deposicionais envolvendo a Bacia(Bergqvist *et al.*, 2008).

#### 1.4- Organização e Custo da Dissertação

Para atingir o seu objetivo, este trabalho foi estruturado da seguinte maneira: No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre o assunto e uma revisão bibliográfica da área de estudo. No capítulo 2 constam os fundamentos teóricos e os conceitos básicos sobre poro-permeabilidade para ajudar entendimento dos dados. O capítulo 3 apresenta os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. No capítulo 4 constam as discussões dos resultados obtidos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros. Um manual de utilização e montagem da ferramenta utilizada no trabalho está no anexo 1 e os perfis com os resultados obtidos no trabalho no raios-x estão no anexo 1A.

Uma informação relevante e que geralmente não consta nos texto dos trabalhos científicos é o custo operacional. Os recursos que seriam necessários para a confecção deste trabalho, que foi integralmente realizado através da cooperação entre instituição, empresa e recursos do autor, seguem na lista abaixo. Mais uma vez ficam os agradecimentos aos que colaboraram.

### Custos do trabalho

Levantamento MEV(custo por amostra R\$ 150,00) Realizado: 2 amostras Custo total:R\$ 300,00

Levantamento raios X (custo estimado por amostra R\$ 150,00) Realizado :2 amostras Custo total : R\$ 300,00

Preparação de Lâmina delgada(custo por lâmina R\$ 150,00) Realizado: 8 lâminas Custo total : R\$ 1200,00

Deslocamento para pegar amostra na Bacia de São José do Itaboraí R\$ 100,00.

Ensaios de porosidade e permeabilidade (custo por amostra R\$ 300). Realizado: 15 amostras

Custo Total do Projeto: R\$ 6300,00

# 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – ROCHAS CARBONÁTICAS, POROSIDADE E PERMEABILIDADE

A revisão bibliográfica sobre porosidade, permeabilidade e porosidade de rochas carbonáticas apresentada neste capítulo tem como objetivo ajudar na interpretação dos resultados apresentados no capítulo 4.

Porosidade e permeabilidade são propriedades importantes na classificação de rocha reservatório. Entende-se por rocha reservatório, a rocha permo-porosa capaz de acumular e permitir o fluxo de fluido (água, óleo e gás) através dos poros. A maioria dos depósitos comerciais de petróleo ocorre em reservatórios de rochas sedimentares clásticas e não clásticas, principalmente arenitos e calcários. Todavia, outros tipos de rochas podem apresentar valores consideráveis de porosidade, a ponto de serem consideradas como reservatórios.

Os principais fatores que afetam a porosidade nos terrígenos são:

Grau de seleção dos grãos Irregularidade dos grãos Arranjo dos grãos Cimentação Compactação Conteúdo de argila

Os principais fatores que afetam a porosidade nos carbonatos são:

Dissolução Cimentação Conteúdo de matriz Dolomitização

## 2.1- Tipos de Porosidade

## 2.1.1-Porosidade Total ou Absoluta

A porosidade ( $\Phi$ ) é definida como a razão entre o volume poroso (Vp) e o volume total da rocha (Vb). A porosidade total ou absoluta é a relação de espaços vazios na rocha por seu volume total obtido geralmente por visualização e por cálculo. Este valor é adimensional e geralmente expresso em percentagem de acordo com a Equação 1.

$$\phi = \frac{V_b - V_{gr}}{V_b} = \frac{V_p}{V_b}$$

Equação 1

Onde,

 $\phi$  = porosidade  $V_b$  = volume total de uma rocha reservatório  $V_{gr}$  = volume de grãos  $V_p$  = volume de poros

Os espaços vazios na rocha podem ser de origem primária ou secundária. A porosidade primária é originada na deposição e formação da rocha e geralmente é característico das rochas siliciclásticas, ocorrendo também em rochas carbonáticas. Já a porosidade secundária ocorre após a formação da rocha e é uma característica mais comum em rochas carbonáticas.

$$\Phi$$
 total=  $\Phi$ primária +  $\Phi$ secundária Equação 2

## 2.1.2-Porosidade Efetiva

A porosidade efetiva é a relação entre espaços vazios interconectados e o volume total da rocha, medida diretamente no porosímetro. Esta porosidade representa o espaço ocupado por fluidos que efetivamente poderão ser deslocados do meio poroso.

Nem todos os poros estão interconectados numa rocha. Há a chamada porosidade

residual, que é a razão entre o volume de poros não conectados e o volume de poros total. Logo, a porosidade total é o somatório da porosidade efetiva e da porosidade residual. Dada pela Equação 3 (Domingues, 2012).

$$\Phi$$
 total=  $\Phi$  efetiva +  $\Phi$  residual Equação 3

#### 2.2 – Medida de Porosidade

A porosidade pode ser obtida analisando lâmina delgada e com medidas realizadas com o porosímetro.

A porosidade é obtida através de lâmina delgada pela contagem de poros em lâminas de espessura igual a 0,04 mm, em microscópio óptico.

Para visualização dos poros a lâmina é preparada impregnando-se os vazios com resinas epóxi contendo corante azul de Ceriz (Azevedo & Marques, 2002). Os pontos impregnados por resina são contabilizados como poros. Esta medida da porosidade se dá pela relação entre a área total da lâmina e a área identificada pela cor azul, na qual os espaços estão impregnados Equação 3. Esta técnica é empregada em diversos trabalhos como, por exemplo, Gesicki (2009).

 $\Phi$  lâmina = área impregnada em azul / área total da lâmina Equação 3.

Utilizando a lâmina pode-se também estimar visualmente a porosidade das rochas através dos poros impregnados pelo corante e pela resina em lâminas delgadas (0,04 mm) em microscópio óptico. Este procedimento foi utilizado neste trabalho.

A Figura 6 mostra uma lâmina de arenito que ilustra tipos de porosidades que podem ser identificados utilizando o corante e o microscópio ótico:

Intergranular-poros ou espaços vazios entre os grãos ou partículas.

Intragranular - poros ou espaços vazios dentro dos grãos ou partículas.

Microgranular – pequenos poros na matriz ou cimento da rocha.



Figura 6- Foto de lâmina de arenito da Fm Frio (Oligoceno) – Texas, exemplificando a distribuição de poros na rocha identificada pela cor azul devido a impregnação de Azul de Ceriz.Sholle, P.A. (1979).

O porosímetro é o equipamento que mede a porosidade através da injeção de gás em um corpo de prova com dimensão conhecidas. No Capítulo 3 há uma descrição do equipamento e da metodologia utilizada nas medidas.

## 2.3-Porosidade das Rochas Carbonáticas

As rochas carbonáticas são geradas por processos químicos e/ou biológico, de natureza endógena, formado na própria bacia de acumulação. Essas rochas são representadas predominantemente por carbonatos de cálcio, como calcita e dolomita.

Os principais constituintes dos sedimentos carbonáticos são: grãos aloquímicos, matriz e cimento. A distribuição, organização e competência desses elementos, aos efeitos do ambiente de formação e soterramento a que estão submetidos, alterando diageneticamente a rocha, podem explicar dados de permeabilidade e porosidade.

No caso específico das rochas carbonáticas a porosidade depende da textura, da

petrotrama (*fabric*) e da geometria das fraturas. A forma dos grãos, seleção e empacotamento são as principais variáveis que afetam as rochas carbonáticas detríticas. Já em rochas carbonáticas biogênicas, o *fabric*, do tipo em crescimento (*framework*) e microestruturas esqueletais, além da evolução diagenética afetam e são fundamentais para entender a porosidade e a permeabilidade (Ahr, 2008).

A partir dos tipos de poros presentes nas rochas carbonáticas podem ser classificados com base no tempo de evolução da porosidade em:

 (1) porosidade primária (ou porosidade deposicional), onde os poros são inerentes aos novos depósitos de sedimentos e as partículas que os compõem, e

(2) porosidade secundária (ou porosidade), onde vazios são formados após a rocha ter sido depositada devido a fatores, tais como, dissolução, faturamento ou dolomitização. (Ahr, 2008).

A porosidade primária de uma rocha carbonática pode ser totalmente destruída durante a diagênese. A diagênese pode obstruir os poros devido à cimentação, fechar poros pela compactação, abrir poros devido à dissolução ou criar novos poros devido à recristalização ou substituição. (Ahr, 2008)

Em reservatórios carbonáticos, a porosidade efetiva é importante, pois é a fração da porosidade total que permite a percolação de fluidos (Ahr, 2008). A porosidade efetiva é definida como sendo a razão entre o volume de poros conectados e o volume total da rocha.

Existem diversos tipos de classificação de porosidade em carbonatos, a mais usada e conhecida é a de Choquette&Pray (1970),conforme observa-se nos desenhos das Figuras 7 e 8.Esta classificação divide em três classificações: 1º porosidade em textura seletiva, 2º não seletiva e a 3º porosidade em textura seletiva e ou não seletiva. A textura seletiva ocorre quando é possível estabelecer uma relação de dependência

20

entre a porosidade e os elementos que constituem a textura da rocha. A porosidade de textura não seletiva ocorre quando não é possível uma relação de dependência entre a porosidade existente e os elementos que constituem a textura da rocha.

1	• Tipos de Poros	Petrotrama sele	etiva
Interparticular		Fenestral	
Intraparticular	5	Abrigo	
Intercristalina		Estrutura em	
Móldica		crescimento	

Figura 7-Tipos de poros da classe *fabric* seletivo da classificação de Choquette&Pray (1970). (Fonte:Modificado de Scholle&Ulmer-scholle, 2003).

2º T	ipos de Poros 3º		
Petrotrama não seletiva	Petrotrama seletiva ou não		
Fratural	Brecha		
7	C. cour		
Canal	Buraco		
22			
Vugular	Toca		
	75		
Caverna	Greta de contração		

Figura 8-Tipos de poros das classes *fabric* não seletivo e *fabric* seletivo ou não da classificação de Choquette&Pray (1970). (Fonte: Modificado de Scholle&Ulmer-scholle, 2003).

#### 2.4-Permeabilidade e Lei de Darcy

A permeabilidade indica o quão é permissiva a rocha, ou seja, quanto de fluxo de fluido passa pelos poros. Assim sendo, a definição quantitativa do fluxo de fluidos pela rocha é um conceito petrofísico definido pela Lei de Darcy. Vale lembrar que a Lei de Darcy foi estabelecida através de experimentos sob certas condições e limitações, descritas abaixo e a unidade de medida é o Darcy ou miliDarcy dependendo da escala do tempo (VIDAL, 2006).

I. O escoamento é considerado homogêneo, de viscosidade invariável com a pressão e incompressível:

II. O escoamento é isotérmico, laminar (não turbulento) e permanente;

III. Não existe reação química entre o fluido e o meio poroso homogêneo;

IV. A permeabilidade independe do fluido (dependente da viscosidade), da temperatura, da pressão e localização

V. Desconsidera-se o efeito eletrocinético;

VI. Desconsidera-se o efeito Klinkenberg<sup>1</sup>

O sistema de unidade

$$k_{abc} = \frac{k_g}{\left(1 - \frac{b}{p_{ac}}\right)}$$

Onde:Kabs- permeablidade absoluta; b- fator de decaimento; pm- pressão de entrada

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Efeito Klinenberg – Segundo Villaluz, 2005 o decaimento de pressão é normalmente observado para os fluxos de gás, em que a permeabilidadede fluxo calculadoa partir de estudos que utilizam fluidos compressíveis é maior do que a permeabilidade absoluta do meio defluxo. Isto também é conhecidocomo o efeito Klinkenberg. O fator de decaimento,b, na equação abaixo pode ser introduzido para corrigir essa diferença.



Figura 9- Figura de representação esquemática e formula de aquisição de permeabilidade.

Onde:

Q é o escoamento volumétrico (vazão);

L é o comprimento da amostra do meio poroso;

A é a área atravessada pelo fluido;

 $\Delta p$  é o diferencial de pressão (p1-p2);

 $\mu$  é a viscosidade do fluido;

k é a permeabilidade absoluta do meio poroso.

O permeâmetro utiliza como princípio a lei de Darcy. Quando o corpo de prova com dimensões conhecidas (área e comprimento) está dentro do equipamento este injeta gás hélio ou nitrogênio com uma vazão e pressão inicial padrão e viscosidade definida em uma extremidade da amostra. Ao longo da injeção ocorrerá uma perda de pressão, caso a amostra tenha espaços porosos interconectados. O equipamento irá realizar a leitura dessa variação de pressão e compilará todos os dados, obtendo a permeabilidade absoluta da amostra analisada.

No caso em que dois ou mais fluidos está saturando um meio poroso, a capacidade de transmissão desses fluidos é descrita como permeabilidade efetiva do meio poroso ao fluido em questão. O quociente entre a permeabilidade efetiva e a permeabilidade absoluta (apenas um fluido saturando o meio poroso) é denominado de permeabilidade relativa (ROSA et al., 2006).
### 2.5 - Tipos de Permeabilidades

Segundo o trabalho de Rabello (2004) a permeabilidade é dita absoluta quando um único fluido escoa no espaço poroso (Sw =100 %) e no caso de haver mais de um fluido presente nos poros, a permeabilidade a cada um dos fluidos é dita efetiva. Essencialmente k efetiva< kabsoluta, visto que o fluido molha a parte sólida da rocha e reduz a secção hidráulica disponível para a passagem do outro fluido. Como, normalmente em um reservatório de petróleo se tem mais de uma fase fluida escoando simultaneamente – água, óleo e gás, se devem levar em conta as relações de permeabilidade relativa de cada fase, a qual é a medida da facilidade com que uma fase, dentre duas ou mais presentes, escoa, ao ser comparada com a facilidade com que essa mesma fase fluiria quando somente ela está presente no meio poroso. A quantidade de cada fase fluida presente nos espaços porosos é denominada saturação de fase, a qual controlará o movimento do fluido e, desse modo, também as relações de permeabilidade relativa das fases na rocha-reservatório. Tem-se então que a k relativa é a relação entre k efetiva a um determinado fluido e a K absoluta (Equação 4), isto é,

Equação 4

# 3- MÉTODO

Neste trabalho as rochas da Bacia de São José do Itaboraí denominadas de brecha carbonática (CR) e calcário travertino (TR), conglomerado clasto suportado (CI) e calcarenito oolítico (CO) foram descritas em lâmina delgada e analisadas nos seguintes equipamentos: porosímetro, permeâmetro, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difratômetro de Raios X (DRX), com o objetivo de estudar a porosidade das mesmas. Segue abaixo uma descrição sucinta das metodologias utilizadas.

A porosidade neste trabalho foi obtida de duas formas:

1- através de lâmina delgada - a porosidade foi obtida pela estimativa visual dos poros impregnados pelo corante e pela resina em lâminas delgadas de espessura igual a 0,04 mm, em microscópio óptico. A Figura 10, abaixo, mostra as lâminas preparadas neste trabalho.

2- através do porosímetro, equipamento que mede a porosidade através da injeção de gases na amostra.



Figura 10- Lâminas das litologias estudadas neste trabalho, impregnadas com resina e corante

azul.

### 3.1 – Petrofísica Básica (k,Φ)

Os ensaios de petrofísica básica (porosidade e permeabilidade) foram realizados em *plugs* de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e com alturas variadas (Figura 11). Foram realizadas medidas de densidade dos grãos, porosidade absoluta e efetiva e permeabilidade a ar. Os dados de densidade de grãos e porosidade foram obtidos nos equipamentos Coretest AP 608 e Core Lab Ultra Pore 300 e a permeabilidade foi medida no Ultra Perm 500 Core Lab.



Figura 11- Fotos dos plugs utilizados nos ensaios de porosidade e permeabilidade: calcário travertino (TR) na fileira superior e brecha carbonática (CR), calcário oolítico (CO) e conglomerado matriz suportada (CI) na fileira inferior.

O porosímetro mede o volume dos núcleos granulares, o volume dos poros. No porosímetro foi injetado gás helio para determinar o quanto espaço poroso este gás poderia ocupar. A medida da pressão de equilíbrio determina a porosidade. O sistema é controlado por algoritmos e a porosidade pode ser calculada automaticamente.

O permo-porosímetro da Coretest AP-608, que pertence ao laboratório do Centro de Pesquisa da Schlumberger na Ilha de Fundão, mensura os valores de porosidade e permeabilidade através da injeção de gás hélio nos plugs de rocha a diferentes pressões de confinamento até 9950 PSI, podendo simular as diferentes profundidades e condições do reservatório. Porém, se houver limitação da utilização da temperatura ambiente, os resultados não refletem as condições reais de reservatório. Os dados foram obtidos sem pressão de confinamento (Figura 12).



Figura 12 - Foto do equipamento permo-porosímetro, AP-608, utilizado neste trabalho disponível em <u>http://www.coretest.com/automated-permeameter-porosimeter.html</u>.

Os permo-porosímetros Ultra Perm 500 e Ultra Pore 300 da Corelab mensuram os valores de porosidade e permeabilidade através da injeção de gás nitrogênio nos *plugs* de rocha a diferentes pressões de confinamento, podendo simular as condições do reservatório. A porosidade efetiva e a permeabilidade a ar foram obtidas com pressão de confinamento de 1000 PSI, simulando as condições de subsuperfície.

A porosidade efetiva e a permeabilidade a ar foram obtidas com pressão de confinamento suficiente (1000 PSI) para aderir as paredes do holder às irregularidades da amostra, simulando as condições de subsuperfície. Esses ensaios foram realizados no Observatório Nacional com a colaboração do professor Giovanni Stael.



Porosimetro Ultra Pore 300

#### Perm 500

Holders de 1,0 polegada e 1,5 polegadas da Corelab

Figura 13 - Foto dos equipamentos utilizados: da esquerda para a direita o porosímetro ultra Pore 300, o permeâmetro PERM 500 e os holders de 1,0 polegada e 1,5 polegadas da Corelab.

Com o equipamento porosímetro da Corelab foram obtidos os dados de densidade de grãos e volume de poros e com o permeâmetro a ar a permeabilidade da rocha.

As amostras para serem submetidas aos ensaios de petrofísica devem ser limpas para a retirada de sal, óleo e a maior parte da umidade. As amostras devem ficar em estufa numa temperatura de 50°C e umidade controlada (45%) por pelo menos 24 horas de antecedência, para que não percam as suas características mineralogicas e distorçam os resultados, pois caso tenha argilominerais na amostra estes não serão danificados pela umidade e temperatura do forno.

Estes procedimentos não foram adotados para as amostras estudadas uma vez que não havia indícios de óleo ou sal. Entretanto, como será discutido nos resultados provavelmente as argilas presentes em algumas amostras influenciaram os resultados.

Cada corpo de prova é medido (diâmetro e altura) e pesado (peso seco) e esses

dados são inseridos no *software* do equipamento como parâmetro para o volume de caliper- volume medido com os parâmetros, diâmetro e altura através da fórmula ( $\pi$ .r<sup>2</sup> x h) e densidade de grãos.

Após este procedimento, as amostras são colocadas no *matrixcup*- um copo com volume constante já conhecido pelo *software* do equipamento, para a medida de volume de grãos. O volume aproximado do plug de rocha é a diferença entre o volume padrão, em aço inox, e o volume do *matrixcup*. Depois desta medida é injetado o gás hélio a uma pressão de 200 PSI. Quando esta pressão se estabiliza todos os espaços vazios foram preenchidos pelo gás e então é estimado o volume de grãos ou sólido da amostra analisada, pela diferença obtida entre o volume do plug e o volume de gás injetado (Equação 5).

Nas medidas de volume poroso foi injetado na amostra (dentro do holder) o gás hélio e pela diferença entre a pressão de injeção de entrada e a pressão de saída, pela lei de Boyle (P1V1 = P2V2) foi calculada a diferença de volume, ou seja, o volume de gás que ocupou os espaços vazios, determinando assim o volume poroso efetivo.

Utilizando o mesmo *holder* e a mesma pressão de confinamento, utilizado para as medida de porosidade, injetou-se novamente o gás hélio para medir o quanto de fluxo do gás permeia a amostra, pelo princípio da estabilização de pressão. No momento de injeção de gás a pressão de entrada foi de aproximadamente 200 PSI, ao longo de um determinado intervalo de tempo a pressão foi caindo, até que se estabilizou, informando que todo o gás que podia passar na amostra tinha passado e

então o equipamento realizou através do software a medida de permeabilidade.

Depois da utilização do *holder* nos dois ensaios, despressurizou-se o sistema e se retirou a amostra do *holder*, colocando-as em um dessecador para manter a amostra livre da umidade do ambiente e para poder utilizá-la em futuros ensaios.

### 3.2 – Estudo Petrográfico por Microscopia

As amostras para a confecção das lâminas delgadas foram preparadas com impregnação com uma resina epóxi, para aumentar a coesão da amostra e prevenir perdas de material durante o processo de afinamento e polimento da amostra. Uma tinta azul foi agregada à resina para ressaltar os espaços porosos.

Foi realizada a estimativa modal pelo método de visadas na lâmina delgada, o que permitiu inferir uma porcentagem aproximada dos minerais presentes na rocha sob estudo. Foi utilizada a escala de tamanho de grão de Wentworth para distinguir areia de grão grosso (VC) com tamanhos maiores que 1 mm, areia grossa (C) entre 1 e 0,5 mm, areia media (M) de 0,5 a 0,25 mm, areia fina (F) de 0,25 a 0,125 mm, areia muito fina (VF) de 0,125 a 0,0625 mm, silte muito grosso (VC) de 0,0625 a 0,0312 mm e silte grosso (C) menor de 0,0312 mm. Os tamanhos menores de 0,0312 mm correspondem à matriz.

Para os parâmetros de arredondamento dos grãos foram usadas as tabelas de comparação visual, nas quais eles são denominados de muito angulares, subangulares, subarredondados e arredondados. A terminologia usada para a classificação das rochas foi baseada em Folk (1959).

No microscópio petrográfico foram identificados os minerais componentes da matriz, dos grãos aloquímicos e do preenchimento dos poros, tendo sido realizada estimativa modal visual. Aspectos texturais como determinação dos tipos de contato e dos parâmetros de empacotamento foram utilizados, juntamente com o conteúdo mineralógico, na interpretação dos resultados obtidos no porosímetro. Cabe ressaltar que a redução da porosidade pelo preenchimento dos poros pôde ser estimada ao microscópio (porosidade visual ou aparente).

### 3.3 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As análises de difração de raios X e de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP e permitiram identificar com maior precisão os minerais que compõem a brecha carbonática (CR) e o calcário travertino (TR).

Os dados qualitativos elementares das fases selecionadas e observadas durante o estudo do MEV foram obtidos por meio do uso de uma interface conectada a um Espectroscópio de Raios X de Energia Dispersiva (EDAX) equipada com um detector de Si(U). O equipamento utilizado é o da empresa FEI modelo QUANTA 600 FEG (*Field emission gun*).

As amostras foram fraturadas, para gerar superfícies frescas, auxiliando assim a condução eletrônica. Elas foram montadas em um suporte de alumínio e metalizadas com uma película fina de carbono.

O uso do EDX em conjunto com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica e estudo petrológico nas geociências. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz), o EDX auxilia na identificação das fases minerais presentes na imagem obtida. Além da identificação mineral, o equipamento permite ainda o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando

mapas composicionais. Os detalhes e o esquema de funcionamento do MEV estão no Anexo 1.

### 3.4- Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas nos laboratórios do LCT (laboratório de caracterização tecnológica da USP) visando uma análise semi-quantativa dos minerais presentes nas amostras analisadas.

As técnicas de preparação da amostra para obtenção dos dados de raios X foram: 1-Trituração da rocha e 2-Pulverização da rocha. Após a preparação do pó de rocha, este foi colocado no porta amostra com o auxilio de uma espátula e levemente pressionado para adequar o pó ao porta amostra que foi colocado no equipamento para dar início ao ensaio.

A análise de difração de raios X forneceu a informação semi-quantitativa da composição mineralógica dos sedimentos, mostrando a abundância destes minerais em porcentagem do peso total da rocha. A Figura 14 mostra uma foto do difratômetro de raios X utilizado neste trabalho, que pertence à Universidade de São Paulo.



Figura 14:Equipamento de difração de raios X utilizado neste trabalho e que pertence ao laboratório da USP

## 3.4.1-Fração Total

A amostra foi desagregada em um recipiente de porcelana e ágata para homogeneizar o tamanho das partículas. Posteriormente, o pó da amostra foi colocado no porta-amostra do equipamento PANALYTICAL CUBIX-PRO, dotado com tubo emissor de cobre a 25 mA e 35 kV, procedendo-se assim a difração de raios X a diferentes ângulos de difração. Transcorridos 20 minutos foi feita a identificação qualitativa dos minerais através da curva Patron, incluída na base de dados do equipamento. Por último foi calculado semi-quantitativamente a relação de abundância (porcentagem em volume) de cada uma das fases minerais identificadas.

#### **4- RESULTADOS**

#### 4.1-Petrofísica Básica (Densidade dos Grãos, K, Φ)

Na Tabela 2 estão resumidos os dados de densidade de grãos, porosidade e permeabilidade. No equipamento da Corelab ultra pore 300 foram feitas as medidas de volume de grão e volume poroso e no permeâmetro Ultra Perm 500, da mesma empresa, foram medidas a permeabilidade das amostras. As análises de volume poroso e permeabilidade foram realizadas com pressão de confinamento de 1000 PSI. O equipamento, Permo-porosimentro da Coretest AP-608 fornece diretamente o valor de volume de grãos, sem pressão de confinamento. Os demais parâmetros são obtidos através de cálculo. As medidas foram realizadas conforme descrito no Capítulo 3 – Método.

Os dados da Tabela 2 estão apresentados em forma de gráficos para uma melhor discussão e comparação dos resultados.

### 4.1.1-Densidade de Grãos

O Gráfico da Figura 15 mostra as medidas de densidade dos grãos obtida nos dois porosímetros. Observa-se que todos os valores fornecidos pelo porosímetro da Corelab poro 300 foram maiores que os dados do equipamento AP-608 da Coretest, com exceção dos resultados do CI que foram praticamente idênticos. Esta diferença ocorreu provavelmente pela quantidade de água nas amostras. Nota-se no gráfico da Figura 16 (gráfico das diferenças) que as maiores diferenças estão nas amostras mais argilosas (CR, CI e CO). As argilas, que são minerais hidroscópicos, absorvem umidade com facilidade e provavelmente absorveram a umidade do ambiente. Todas as amostras

ficaram mais expostas à umidade nos ensaios realizados no equipamento da Coretest. A umidade diminui a densidade total. A média da densidade das rochas varia de 2,65 (massa específica 2,65 g/cm<sup>3</sup>) nas mais quartzosas a 2,71 (massa específica 2,71 g/cm<sup>3</sup>) nas mais carbonáticas.



Figura 15 -Gráfico comas medidas de densidade grãos obtidas nos dois porosímetro.



Figura 16 -Gráfico das diferenças nas medidas de densidade de grãos mostrada na Figura 15.

#### Dg = Massa seca /Vgr

Equação 6

Onde:

Dg = Densidade de grãos Massa seca = Massa pesada Vgr = Volume de grão obtido do equipamento

Os dados da densidade de grãos das amostras TR estão no intervalo dos valores correspondentes aos minerais identificados nas lâminas, nas imagens de MEV e dados de raios X.

## 4.1.2-Volume de Poros

O volume de poros, ou volume poroso, corresponde aos espaços vazios na rocha. Esse espaço vazio pode ser interconectado, quando assim for chama-se efetivo ou quando se leva em consideração tanto os espaços interconectados como não interconectados chama-se absoluto.

Nos resultados apresentados na Figura 17 foi incluída a medida obtida na amostra CO (1,4) que mostra uma grande diferença das demais amostras, que é de 0,04 a 0,025. Estes baixos valores já indicavam que os valores do cálculo da porosidade seriam muito baixos. O volume de poros não foi medido no equipamento AP-608 porque o *holder* estava quebrado. As amostras CR3, CR2, CR1 e TR8 não foram medidas. A medida relativa ao volume poroso do AP-608 foi calculada da seguinte forma:

Equação 7

$$Vp = Vt - Vgr$$

Onde,

Vp = Volume poroso ou de poros Vt = Volume total medido por Cáliper (área da base x altura) Vgr = Volume de grão, fornecido pelo equipamento



Figura 17 - Gráfico com as medidas de volume de poros medido no equipamento Ultra-Pore 300.

### 4.1.3-Volume de Grãos

A figura 18 mostra o gráfico com os valores do volume de grãos. Estes dados foram obtidos diretamente pelo equipamento injetando gás hélio sem pressão de confinamento. Esta medida é realizada por um algoritmo do equipamento. O equipamento traz cinco pastilhas de aço de tamanhos e volumes diferentes, que é chamado de billets. Estes billets são colocados dentro do porta amostra, matrixcup, caso o volume da amostra não ocupe todo o espaço. No matrixcup é injetado gás hélio a 200 PSI. Assim, a diferença entre o volume total do matrixcup e o conjunto de billets colocado para completar o volume do matrixcup fornece o volume total estimado da amostra. Após injetar o gás é necessário aguardar que a pressão fique estável para a medida do volume de poros, ocupado pelo gás. O volume de grão será a diferença entre o volume total estimado e o volume de gás injetado.

Nota-se no gráfico da Figura 18 que os equipamentos forneceram valores bastante semelhantes. Não há diferença dos valores medidos nos dois equipamentos, AP-608 da Coretest e Ultra pore 300 da Corelab. Isto sugere que as variações encontradas nas densidades ocorreram devido a condições ambientais e não em função da metodologia utilizada nos diferentes equipamentos.



Figura 18 -Gráfico com as medidas de volume de grãos obtidas nos equipamentos AP-608 da Coretest e Ultra pore 300 da Corelab.

## 4.1.4-Porosidade (Φ)

Como se verifica nos resultados, a maioria das medidas de porosidade está abaixo de 2%, com exceção do CO. No gráfico da Figura 19 os valores de porosidade do Calcarenito Oolitico, 11,0850% e 22,0183%, obtidos respectivamente nos equipamentos AP-608 da Coretest e Ultra pore 300 da Corelab não foram inseridos no gráfico, por serem muito diferentes da média do TR e do CR.

As diferenças apresentadas provavelmente refletem a geometria dos corpos de prova e de seus faceamentos. A metodologia do ensaio prevê um cilindro perfeito, caso haja irregularidade no topo e na base do cilindro submetido ao ensaio isto é interpretado com porosidade e influência nos dados obtidos com o equipamento.

Os dados da Coretest foram calculados levando-se em consideração as porosidades efetivas e absolutas. Já os resultados da Corelab foram fornecidos diretamente pelo equipamento (com uma pressão de confinamento de 1000 PSI). As amostras com valores maiores podem ter alguma estrutura interna que ao se aplicar a pressão de 1000 PSI estas estruturas alteram os valores medidos. Nota-se no gráfico da Figura 20 (gráfico das diferenças de porosidade) que as diferenças foram maiores nas amostras de Tr1, Tr2 e Cr1 e Cr2 onde provavelmente deva ter alguma falha ou fratura interna que colaboraram com a diferença nestes resultados.

Este resultado de porosidade muito baixa é corroborado pela descrição das lâminas, pois quase não se identificou a presença da resina Azul de Ceriz o que significa que não há grande quantidade de volume de vazios. Estima-se que a porosidade seja menor do que 1% da área da lâmina, confirmando os dados obtidos no porosímetro.



Figura 19–Gráfico com os dados da porosidade calculada obtidos pelo Ap-608 em vermelho e em azul a porosidade obtida pelo equipamento Ultra Pore 300.



Figura 20–Gráfico das diferenças dos valores de porosidade (Φ)

# 4.1.5-Permeabilidade (K)

Os valores de permeabilidade próximos de zero mostrado na Tabela 2 são devido ao fato de que os poucos e pequenos poros existentes não estarem interconectados, o que não permite ao equipamento fazer as medidas, pois há limitações para medir vazões muito pequenas, menores do que 0,1 mD.

Amostras	Altura	Diâmetro	Massa(g)	DG Coretest	DG Corelab	VpCorelat	VgCoretes	VgCorelat	VT soma Corelab	VT paqCorelal	Porosidade %1000PsiC orelab	*Porosidac e%(Corete t)	Permeabili dade mDCorelal				
Tr7	6,28	2,5	82,12	2,65	2,68	0,0402	31,03	30,6385	30,6787	30,827	0,131	0,0322	0				
Tr5	4,16	2,52	55,18	2,65	2,68	0,1109	20,84	20,5793	20,6902	21,114	0,536	0,0480	0			Ð	le de grão
Tr3	2,6	2,52	34,7	2,67	2,69	0,2603	13	12,8882	13,1485	12,968	1,9797	0,4594	0			D	Densidad
Tr2	5,04	2,55	64,77	2,64	2,67	0,1457	24,57	24,2854	24,4311	25,74	0,5964	2,1116	0	ö		b	de poros
Trl	7,1	2,52	91,24	2,66	2,69	0,2146	34,36	33,9468	34,1614	35,412	0,6282	2,5248	0	onfinament		>	Volume
Tr6	7,13	2,52	96,18	2,69	2,71	0,0786	35,74	35,4322	35,5108	35,562	0,2213	0,0559	0	ressão de co	a	ac	de grãos
Tr4	5,53	2,52	73,08	2,64	2,68	0,0535	27,69	27,3292	27,3827	27,581	0,1954	0,0722	0	ılada sem pi	Legend	Λ	Volume
Tr8	3,64	2,52	48,66	2,69	2,72	ı	18,07	17,8779	17,8779	18,155	I	0,0553	0	idade calcu		oma	otal por ⁄olumes
Cr1	1,87	2,52	23,47	2,56	2,68	ı	9,16	8,7454	8,7454	9,327	ı	1,6112	0	* Poros		VT so	Volume t soma de v
Cr2	2,04	2,54	25,94	2,56	2,63	ı	10,14	9,854	9,8540	10,337	ı	1,7442	0			paq	lobtido por netro
Cr3	3,19	2,51	41,87	2,64	2,68	-	15,84	15,5972	15,5972	15,784		0,1890	0			VT	Volume tota paquít
Cr4	3,44	2,52	45,42	2,63	2,70	0,0716	17,26	16,84	16,9116	17,157	0,4234	0,4614	0				
Cr5	3,07	2,52	40,45	2,64	2,71	0,1268	15,34	14,9181	15,0449	15,312	0,8428	0,0000	0				
Cr6	3,94	2,52	52,26	2,65	2,69	ı	19,71	19,4122	19,4122	19,651	0000'0	0000'0	0				
Cr7	2,68	2,52	34,87	2,60	2,67	ı	13,39	13,0658	13,0658	13,367	0,0000	0,0000	0				
CI	5,48	2,52	72,49	2,64	2,64	0,1752	27,41	27,421 9	27,597 1	27,332	0,6348	0,0000	0				
Co	3,06	2,52	31,73	2,67	2,72	1,4558	11,9	11,6773	13,1331	15,262	11,0850	22,0183	0.02				

Tabela 2-Valores de massa específica, porosidade e permeabilidade obtidos com os equipamentos AP 608 (Coretest) ,PERM 500 e PORO 300 (Core Lab).

4.2-Discussão dos Resultados de Porosidade e Permeabilidade com base nos dados de MEV, DRX e Descrição Macro e Microscópica das Rochas.

# 4.2.1-Brecha Carbonática (CR)

Megascopicamente a amostra CR foi descrita como uma rocha de cor acinzentada, com fragmentos de quartzo, de tamanho areia grossa a muito grossa de 1 a 2 mm, presença de minerais micáceos tamanho grânulo, identificados como muscovita.

Nesta amostra ainda pode ser verificada a presença de bandas ferruginosas de cor avermelhada e algumas de cor pretas não identificadas mineralogicamente. Observa-se que alguns minerais são subangulares, e outros arredondados, ocorrendo a predominância dos subangulares. Ocorre mais ao centro da amostra um material esverdeado de granulometria tamanho argila que pode vir a ser um argilomineral (Figura 21). Bandas ferruginosas





Figura 21: Fotos da Brecha Carbonática (CR)da Bacia de São José do Itaboraí.

Como foi exemplificado no Capítulo 2, através da lâmina delgada pode-se identificar e quantificar a porosidade de uma rocha. Na descrição microscópica do CR encontram-se várias explicações para os valores muito baixos de porosidade desta rocha.

Dentre as evidências para as baixas porosidade do CR pode-se citar a presença nas lâminas de clastos angulosos de quartzo, microclina, biotita, muscovita, calcita e bioclastos com dimensões que variaram de 1,5 cm (tamanho seixo) até 0,5 mm, imersos em matriz carbonática lamosa e em algumas lâminas se percebe uma maior cimentação, que diminui a porosidade. É identificada, através do azul de Ceriz, apenas micro porosidade nas lâminas do CR.

A seguir são apresentadas fotos das lâminas delgadas com a identificação de tipos de porosidade encontrada nas lâminas do CR. Uma descrição completas de todas as lâminas estudadas neste trabalho está no Anexo 2.

Na Figura 22 (Lâmina 1) é possível observar a presença de feldspatos alterados e fragmentos de carbonato. Os feldspatos são minerais que possuem maior facilidade em sofrer alteração. Quando esta alteração ocorre podem-se formar espaços vazios, denominados de espaços porosos, que neste caso é intragranular. Muitas das vezes o produto desta alteração são argilominerais que podem preencher, totalmente ou parcialmente, os espaços vazios gerados pela alteração desses grãos minerais, como se pode ver na Figura 22.

Na Figura 22 foi identificado junto ao feldspato um mineral de coloração cinza, com geminação e minerais com cor preta, amorfo, sugestivos que fossem argilominerais.

44



Figura 22-Fotos com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 1 da brecha carbonática (CR).

Na Figura 23 (Lâmina 2) observa-se um cristal de microclina de 1,5 cm, representando 40% da lâmina. Nesta microclina ocorrem alterações que geraram uma porosidade intrapartícula. Como produto dessa alteração parcial originou-se sericita nas bordas. Neste mineral observou-se uma inclusão de quartzo e ondulações na geminação do feldspato, com provável origem tectônica. Na lâmina ocorre ainda uma mistura de fragmentos siliciclásticos e carbonáticos, sendo os carbonáticos mais arredondados do que os siliciclásticos.



Figura 23- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 2 da brecha carbonática (CR).

Na Figura 24 (Lâmina 3) ocorre a presença de carbonato neomorfizado, indicativo de tectonismo na região e a presença do plagioclásio com composição andesina sódica e pedaços de argila originadas *in situ*. A compressão da rocha, devido ao tectonismo, alterara a geminação do feldspato, como pode ser identificado na Figura 23.



Figura 24- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 3 da brecha carbonática (CR).

Nas Figuras 25 e 26 (Lâmina 4) a matriz encontra-se fraturada e preenchida por carbonatos cimentando fragmentos angulosos de microclina, muscovita, agregados policristalino de quartzo e plagioclásio parcialmente alterado. Entende-se que o preenchimento dessas fraturas se deu pela percolação de fluidos ricos em carbonatos de cálcio, o que permitiu a precipitação de cimento espático que posteriormente foram neomorfizados.

Observou-se nas lâminas do CR que a proporção de matriz para fragmento variou de 75% de matriz e 25% de fragmentos na Lâmina 1 (Figura 22) a 35% de matriz e 65% de fragmentos na Lâmina 4 (Figuras 25 e 26). Essas observações acima se referem às variações dentro da mesma litologia, observadas em diferentes lâminas.



Figura 25- Foto com nicois cruzados da lâmina 4 da Brecha Carbonática (CR).



Figura 26- Foto com nicois cruzados da Lâmina 4 da Brecha Carbonática (CR).

A Figura 27 apresenta em gráfico a relação semiquantitativa dos minerais identificados por difração de raios X na amostra da brecha carbonática (CR). Estes dados ajudam na descrição das lâminas e na caracterização mineralógica das litologias. Tanto a calcita como o feldspato, ou anortita como identificado na difração, são minerais sensíveis a alterações ambientais. Assim como o feldspato, a calcita também pode se alterar formando partículas tamanho argila.



Figura 27 : Gráfico Pizza com as percentagens dos componentes na amostra da brecha carbonática obtidas pela DRX

Nas figuras abaixo estão resumidas observações feitas nas imagens do CR obtidas no MEV. Primeiro é mostrado a área que foi marcada para identificação e depois a análise no MEV-EDS.

Na Figura 28 (a) é observada uma área com aproximação de 5000 vezes onde se podem observar os clastos de quartzo angulosos e matriz argilosa que compõem a amostra de CR estudada.

No mapeamento composicional mostrado na Figura 28 (b) há três clastos mapeados. Um com cores vermelha e amarela representando respectivamente Mg e Fe, com tamanho aproximado de 300 micros, o outro clasto de 500 micros, de cor esverdeada, rico em Al, e o último de cor cinza escuro, indicando um alto teor de Si, de

tamanho 300 micros.

Observa-se que a matriz, de cor predominante azul, tem composição bastante diversificada, com Na, Ca, Al, Si e predomínio de cálcio.



Figura 28 – Mapeamento por EDS da brecha calcária - CR

Na Figura 29 - a pode-se observar na imagem da amostra clastos angulosos imersos em matriz carbonática. A matriz tem elevada concentração de Ca e Na.



Figura 29 - Mapeamento por EDS da brecha carbonática- CR

Na Figura 30 b a imagem indica que parte da amostra possui predominância de matriz carbonática junto a possíveis clastos de feldspato e que há clastos angulosos de tamanhos variados, com coloração cinza e verde. O maior mede aproximadamente 300 micros e o menor 100 micros, provavelmente correspondem a cristais de quartzo. Outro fragmento, também anguloso e medindo por volta de 50 micros, acima de um clasto de quartzo (contorno amarelo) tem uma coloração amarela com intercalação vermelha, indicativa de minerais com composição rica em Fe e Mg.



Figura 30 – Mapeamento por EDS da Brecha Carbonática - CR

Nota-se pelas imagens do MEV obtidas nas lâminas que os poros estão parcialmente preenchidos por alterações, sendo visualizadas microporosidades. Este preenchimento parcial explica os dados de baixa porosidade obtida nos porosímetros.

4.2.2-Calcário Travertino (TR)

Megascopicamente a rocha é bandada com diversos tons de marrom e uma coloração mais fosca que representa o quartzo. Essa coloração é devido à oxidação e intercalação deste mineral com calcita, mineral predominante nesta rocha. Esta rocha apresenta, um bandamento bem definido, textura rugosa e alguns níveis apresentam maior porosidade (Figura 31).



Figura 31: Fotos do calcário travertino (TR) da Bacia de São José do Itaboraí.

Na Figura 32 observa-se o contato do calcário travertino com a brecha carbonática. Este afloramento refere-se ao ponto 1, identificado na imagem da Figura 33, localizando-se a 50 m a sul da falha secundária (em amarelo), e a oeste da falha de São José (em vermelho).



Figura 32-Foto de afloramento da bacia de São José do Itaboraí mostrando o contado do TR com o CR.



Figura 33- Localização do ponto onde foi fotografado o afloramento do contato do CR com o TR na Figura 32 apresentada no Capítulo 1. A falha de São José está marcada em vermelho e a falha secundária em amarelo. Adaptado de BERGQVIST*et al.*,2008.

O travertino da bacia em estudo é caracterizado por ser uma rocha carbonática cujo carbonato possui crescimento radial e cimento recristalizado por tectonismo. Na Lâmina 1 (Figura 34) podemos verificar na foto sob nicois descruzados a presença de dois minerais: calcita com coloração branca, fraturada, e outro mineral de ferro, com cor

avermelhada, cujas características ópticas de coloração e relevo sugerem ser um hidróxido de ferro (goethita). Este mineral preenche as fraturas observadas na Lâmina 1.



Figura 34- Foto com nicois descruzados e cruzados da Lâmina 1 do calcário travertino (TR).



Figura 35- Foto com nicois descruzados e cruzados da lâmina 1 do calcário travertino (TR).

Na Figura 36, abaixo, encontra-se os resultados das análises de raios X do calcário travertino TR que apontam a sua composição: 2% de magnetita , 5% de quartzo e 93% de calcita.



Figura 36-Gráfico Pizza com as percentagens dos componentes na amostra do calcário travertino (TR) obtidas pela – DRX

Nas figuras abaixo estão resumidas algumas observações feitas nas imagens do TR obtidas no MEV. Primeiro é mostrado a área que foi marcada para identificação e depois a análise no MEV-EDS. O objetivo deste trabalho foi detalhar o poro do TR e por isto foi marcada uma área onde esta foi aumentada muitas vezes para a completa visualização dos poros e do material que o preenchia.

Na Figura 37 a e b vê-se o mapeamento por EDS do calcário travertino (TR). Nesta figura observa-se a presença predominante da coloração verde em toda a amostra, como resultado do alto teor de cálcio, concentrado no mineral calcita, e de uma banda bem definida, com 200 micros de espessura, de coloração avermelhada representativa de ferro, dada pela ocorrência do mineral goethita.

Na Figura 38 vemos um detalhamento da foto anterior, Figura 36, onde se pode verificar o entremeio da camada da calcita na camada de goethita.



Figura 37 - Mapeamento por EDS do calcário travertino - TR



Figura 38 - Mapeamento por EDS do calcário travertino - TR

Na Figura 39 pode-se ver o detalhamento da Figura 38, com magnitude de 40000 vezes, realçando os cristais de calcita e alguns poucos de goethita. Observa-se a evidência de concreções cristalinas de goehtita entre os cristais de calcita, sendo possível observar formas cristalinas.



Figura 39 - Detalhamento da Figura 38, com magnitude de 40000 e 80000 vezes.

A Figura 40 permite a determinação dos elementos que preenchem os poros.

Este tipo de informação é bastante relevante principalmente para os reservatórios, tanto de petróleo como de água, pois o conhecimento do tipo de material que está obstruindo os poros e impedindo a passagem dos fluidos proporciona um tratamento para a melhoria das suas características petrofísicas. Neste caso foram identificados cristais de goethita preenchendo os espaços porosos no travertino. O mapeamento por EDS e a forma acicular do cristal serviram para confirmar que se trata de goethita.



a-Visualização dos poros do calcário travertino b- Visualização da estruturade poros em a com uma aproximação pelo preenchidos com os cristais de goethita . Mev de 10000 vezes

Figura 40 - Visualização dos poros do calcário travertino preenchidos com os cristais de goethita .

A Figura 41 mostra um mosaico de visualizações do TR com as medidas dos poros. A variação de tamanho dos poros é de 4,92 μm até 40 μm na Figura c. Notase na Figura a como os carbonatos são heterogêneos, com seus poros e vugas de tamanhos e formas diversificadas variando de 105,86 μm a 4,92 μm.



a- medidas dos poros com **342 vezes de aproximação** 



b -medidas dos poros com 500 vezes de aproximação



c- medidas dos poros com 937 vezes de aproximação

Figura 41 - Mosaico de figuras com visualizações do TR obtidas no MEV.
#### 4.2.3-Conglomerados clasto suportado (CI)

Megascopicamente a rocha tem cor cinza, granulometria variando de argila a areia grossa, sem estruturas, amostra bastante maciça e lamosa.



Figura 42 - Fotos de amostra de mão do Conglomerados matriz suportada (CI) da Bacia de São José do Itaboraí .

Sua característica principal são os seus fragmentos arredondados, presentes na lâmina descrita na Figura 42.

O conglomerado clasto suportado é composto por intraclastos micriticos ou micritizados, sendo alguns deles pseudo oolitos, bioclastos, e alguns aloquímicos apresentam vestígios de franja e algumas área cimentadas por calcita espática tardia. Possui ainda fragmentos de quartzo e microclima com o tamanho dos clastos variando de 1 mm a submilimétricos. Os fragmentos de bioclastos possuem dimensão em torno de 2,5 a 3 mm, e os pseudooolitos são centimétricos a submilimétricos.

A proporção de matriz e clastos nessa rocha é de 60% de aloquímicos micritizados, 15% de fragmentos de minerais e 25% de cimento. O conglomerado sofreu neomorfismo que permitiu uma maior impregnação.

Na Lâmina 1 abaixo (Figura 43) observa-se a presença da impregnação do azul de ceriz em alguns fragmentos de bioclastos e no lado esquerdo da lâmina, onde ocorre uma alteração de difícil visualização.



Figura 43-Lâminas delgadas de Conglomerado matriz suportado em nicois cruzados e descruzados.

### 4.2.4-Calcarenito Oolítico (CO)

Megascopicamente a rocha tem cor branca, com oolíticos cuja granulação varia de 0,5 cm a 1 mm, areia grossa a muito grossa e são cimentadas por calcita. A amostra é maciça, sem fratura nem estrutura sedimentar. Esta litologia está ilustrada na Figura 44, onde pode ser visualizado o plug (topo e vista lateral) utilizado para as medidas do porosímetro.

A característica principal desta litologia são os grainstones e os oolitos que apresentam franjas isópacas. Há fragmentos subangulosos de quartzo, microclina na borda da lâmina e fragmento de conchas. Os fragmentos representam 1% em área da

amostra. Os tamanhos dos oolitos variam de 8 mm a 0,4 mm. A proporção de oolitos em relação a cimento é de 90%. Os tipos de porosidade presentes são intraoolítica e por dissolução do cimento (Figura 45).



Figura 44 - Fotos do plug de calcário oolítico (CO) utilizado nos ensaios de petrofísica .



Figura 45- lâminas delgadas do Calcarenito oolítico com nicois descruzados e cruzados.

## 5 - CONCLUSÃO

É possível ressaltar sobre amostras estudadas de brecha carbonática (CR); calcário travertino (TR); conglomerado clasto suportado (CI) e Calcarenito oolítico (CO) os seguintes pontos:

- 1- Os dados adquiridos são de permeabilidade absoluta, onde o fluido de percolação nas amostras foi o gás nitrogênio, ou seja, um único fluido. O fato de a porosidade ser muito baixa impediu a medida da permeabilidade uma vez que os equipamentos utilizados tinham restrições no funcionamento. Provavelmente os poucos microporos estão isolados, ou seja, não estão interconectados. Entretanto, por ser tratar de amostras carbonáticas, rochas heterogêneas e com distribuição aleatória dos poros não se deve generalizar e nem padronizar a relação entre porosidade e permeabilidade, comumente realizada nas amostras arenosas siliciclásticas.
- 2- A porosidade muito baixa pode ser constatada nas lâminas petrográficas confeccionadas com resina impregnada com Azul de Ceriz para facilitar a identificação dos poros das rochas. Quase não se identificou a presença da resina Azul de Ceriz, o que significa que não há grande quantidade de volume de vazios. Estima-se que a porosidade seja menor do que 1% da área da lâmina, confirmando os dados obtidos no porosímetro.
- 3- Os resultados da petrofísica básica (k, Φ– permeabilidade, porosidade) indicaram que as rochas CR, TR e CI têm porosidade muito baixa, menor do que 2,5%.
- 4- A densidade de grãos das amostras de TR é em torno de 2,70 e as amostras de CR tem média de 2,66. O CI tem densidade de 2,64 e a densidade do CO medida nos dois equipamentos utilizados foi de 2,67 e 2,72.
- 5- Nota-se nos resultados do equipamento AP-608 da Coretest que as maiores diferenças nas medidas de densidade de grãos estão nas amostras mais argilosas (CR, CI e CO). Esta diferença ocorreu provavelmente pela quantidade de água nas amostras. Provavelmente, a umidade diminui a densidade total. Os argilo-minerais, que são higroscópicos, absorvem umidade com facilidade e provavelmente absorveram a umidade do ambiente. Todas as amostras ficaram mais expostas à umidade nos ensaios

realizados no equipamento da Coretest.

- 6- Na descrição microscópica do CR encontram-se várias explicações para os valores muito baixos de porosidade desta rocha. Os feldspatos são minerais que possuem maior facilidade de sofrer alteração. Quando esta alteração ocorre podem-se formar espaços vazios, denominados de espaços porosos, que neste caso é intragranular. Muitas das vezes o produto desta alteração são argilominerais que podem preencher, totalmente ou parcialmente, os espaços vazios gerados pela alteração desses grãos minerais, como se pode ver nas imagens do MEV.
- 7- Dentre as evidências para as baixas porosidades do CR pode-se citar a presença nas lâminas de clastos angulosos de quartzo, microclina, biotita, muscovita, calcita e bioclastos com dimensões que variaram de 1,5 cm (tamanho seixo) até 0,5 mm, imersos em matriz carbonática lamosa e em algumas lâminas se percebe uma maior cimentação, que diminui a porosidade. É identificada, através do azul de Ceriz, apenas micro porosidade nas lâminas do CR.
- 8- As lâminas de amostras de TR evidenciam rochas bem cimentadas, o que pode justificar a baixíssima porosidade, apesar de algumas amostras estarem um pouco fraturadas. Pode-se verificar através das lâminas que não há poros conectados, justificando os resultados de permeabilidade próximos de zero.
- 9- O Calcarenito oolitico (CO) apresentou resultados da densidade de grão compatível com carbonatos, de 2,7 em média. A porosidade medida foi de 22% devido a algumas alterações da rocha nas bordas, porém apresentou permeabilidade baixa (0,02 mD) provavelmente devido à cimentação precoce e intensa carbonática que isolou os poros da rocha.
- 10- As imagens obtidas com o MEV-EDS permitiram a determinação dos elementos que preenchem os poros. Este tipo de informação é bastante relevante principalmente para os reservatórios, tanto de petróleo como de água, pois o conhecimento do tipo de material que está obstruindo os poros e impedindo a passagem dos fluidos proporciona um tratamento para a melhoria das suas características petrofísicas. Neste caso foram identificados cristais de goethita preenchendo os espaços porosos no travertino (TR). O mapeamento por EDS e a forma acicular do cristal serviram para confirmar que se trata de goethita.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem a importância do estudo petrográfico como complementação de dados de petrofísica básica. Vários resultados puderam ser comprovados com a análise das lâminas, corroborados por resultados de MEV e difração de raios X.

# 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHR, W. M. **Geology of Carbonate Reservoirs**: the identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2008. 277 p.

AMEEN, M. S. et al. Predicting rock mechanical properties of carbonates from wireline logs (A case study: Arab-D reservoir, Ghawar field, Saudi Arabia). **Marine and Petroleum Geology**, v. 26, p. 430-444, 2009.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics. New York: Brooks/Cole, 1976. 826 p.

AZEVEDO, I. C. D.; MARQUES, E. A. G. Introdução à mecânica das rochas. 19. ed. Viçosa, MG: UFV, 2002. 363 p.

BERGQVIST, L. P.; RIBEIRO, A. M. Paleomastofauna das bacias eoterciárias brasileiras e sua importância na datação das bacias de Itaboraí e Taubaté. In: ASSOCIACIÓN PALEONTOLÓGICA ARGENTINA. **Paleógeno de América del Sur y de la Península Antártic**. Buenos Aires, Argentina, 1998. p. 19-34. (Publicación Especial, 5).

BERGQVIST, L. P. et al. Bacia São José de Itaboraí, RJ: berço dos mamíferos no Brasil. In: WINGE, M. et al. (Ed.). **Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil**. Brasília: CPRM, 2009. v. 2. 515 p.

BOLETIM SBGF. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geofísica, n. 1, 2011. Disponível em:<<u>http://sys2.sbgf.org.br/portal/images/stories/Boletim/boletim1\_2011\_2.pdf</u>>.

BRITO, I. M. Geologia e paleontologia da Bacia Calcária de São José de Itaboraí, Estado do Rio de Janeiro. Brasil. In: UFRJ. **Anuário do Instituto de Geociências**. Rio de Janeiro, 1989. p. 56-64.

BRITO, I. M.; FRANKE, H. E.; CAMPOS, D. A. Geologia e petrografia da Bacia de São José de Itaboraí, Estado do Rio de Janeiro. In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS, 1972. **Anais**... Rio de Janeiro, 1972. p. 225-233.

CARVALHO, A. B. Estudos taxonômicos dos "Lagartos" ósseis (Lepidosauria: Squamata) da Bacia de São José de Itaboraí (Paleoceno), Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: UFRJ, Museu Nacional, 2001.

CORETEST SYSTEMS, INC. California, U.S.A. Disponível em:<<u>http://www.coretest.com/automated-permeameter-porosimeter.html</u>>. Acesso em: 23 nov. 2012.

DOMINGUES, D. L. P. **Caracterização geológica e geomecânica de Travertinos**. 2012. 315 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – PUC, Rio de Janeiro, 2012. p. 53-63.

FERRARI, A. L. **Evolução tectônica do Graben da Guanabara**. 2001. 412 f. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – USP, Departamento de Geologia, São Paulo, 2001. 264 p.

FOLK, R. L. Practical petrographic classification of limestones. American Association Petroleum Geology Bulletin, v. 43, n. 1, p. 1-38, 1959.

FRANCISCO, B. H. R. Estratigrafia da Bacia de São José do Itaboraí. Rio de Janeiro: UFRJ, 1989. (Anuário do Instituto de Geociências, v.12).

 FRANCISCO, B. H. R. et al. Estudo dos testemunhos de sondagem na Bacia de São José, Itaboraí, R. J. I. Furo SJ-2T. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 8., Rio de Janeiro, 1983. Coletânea de Trabalhos Paleontológicos... Brasília: DNPM, p. 651-652. (Série Geologia, 27; Secção Paleontologia e Estratigrafia, 2).

FRANCISCO, B. H. R. Geologia e estratigrafia da Bacia Calcária de São José, município de Itaboraí (RJ). 1975. 73 f. Dissertação (Mestrado) – UFRJ / Instituto de Geociências, Rio de Janeiro, 1975.

FRANCISCO, B. H. R.; GONZÁLEZ, B. B. Contribuição à petrografia da Bacia de São José, município de Itaboraí (RJ). *In:* CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, 1992, São Paulo. **Boletim dos Resumos Expandidos**, p. 47-48.

FRANCISCO, B. H. R.; SOUZA CUNHA, F. L. Geologia e estratigrafia da Bacia de São José, Município de Itaboraí, RJ. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 50, n. 3, 1978.

GASPARI, H. C. et al. Determinação computacional da permeabilidade de rochas reservatório. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA, 3., 2004, Belém. **Anais**... Pará, 2004. p.1-6

GESICKI, A. L. D. et al. Determinação quantitativa de parâmetros textuais de arenitos eólicos através de análise de imagens digitais de seções delgadas. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 39, n. 2, 2009.

GOMES, J. P. de C. et al. Determinação da porosidade e permeabilidade em inertes graníticos para utilização em betões. In: SIMPOSIUM INTERNACIONAL DA PEDRA NATURAL DA CONSTRUÇÃO, I., 1999, Lisboa. **Anais**... Lisboa, 1999.

KLEIN, V. C.; VALENÇA, J. C. Estruturas almofadadas em derrame em ankaramítico na Bacia de São José de Itaboraí, Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBG, 1984. p. 4335-4345.

LEINZ, V. Os calcários de São José, Niterói, Estado do Rio. **Mineração e Metalurgia**, v. 3, n. 15, p. 153-155, 1938.

LIMA, M. R.; CUNHA, F. L. S. Análise palinológica de um nível linhítico da Bacia de São José do Itaboraí, Terciário do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 58, p. 579-588, 1986.

OLIVEIRA, A. I. Brazil. In: JENKS, W. F. (Ed.). Handbook of South American geology. Baltimore: Geological Society of America, 1956. p.1-63. (Memoir, 65).

PHOENIX, 2007. Fundação Paleontológica Phoenix. Disponível em: <<u>http://www.phoenix.org.br/informat.htm</u>>. Acesso em: nov. 2012.

RABELO S. K. L **Estudo sobre a viabilidade do cálculo da porosidade com base em um conjunto reduzido de perfis e sua aplicação na bacia Almada/BA**. 2004. p. 26-27. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, Macaé, 2004.

RICCOMINI, C. **Rift continental do sudeste do Brasil**. 1989. 256 f. Tese (Doutorado) – USP / Instituto de Geociências, São Paulo, 1990.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. Engenharia de reservatórios de petróleo. 1.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 808 p.

SANT'ANNA, L. G. et al. Paleocene/Eocene travertines in the Itaboraí basin (Rio de Janeiro state, southeastern Brazil). In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 30., 2000, Rio de Janeiro. **Abstracts.** Rio de Janeiro, 2000. (CD-ROM).

SANT'ANNA, L. G.; RICCOMINI, C. Cimentação hidrotermal em depósitos sedimentares paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil: mineralogia e relações tectônicas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 2, p. 231-240, 2001.

SATO, N. M. N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. 1998. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998. p. 1-20.

SCHOLLE, P. A. Color illustrated guide to constituents, textures cements, and porosities of sandstones and associated rocks. Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1979. 201 p. (AAPG Memoir, 28).

SCHOLLE, P. A; ULMER-SCHOLLE, D. S. Color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagenesis. Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 2003. 474 p. (AAPG Memoir 77).

SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA. Boletim SBGF, n. 1, p. 12-16, 2011.

TIBANA, P.; CASTRO, J. C.; BARROCAS, S. L. S. Bacia de Itaboraí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984. p. 5309–5316.

VIDAL A. C. Análise petrográfica e petrofísica de reservatórios arenosos perfurados pelo poço C-IG-98, município de Capivari-SP. **Revista Brasileira de Geociências**, p. 195-202, mar. 2006.

ZALÁN, P. V.; OLIVEIRA, J. A. B. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do sudeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 269-300, 2005. ANEXO 1

Índice	Página
1-Microscopia eletrônica de varredura(MEV)	3
1.1 - Introdução	3
1.2-Equipamentos	5
2 – Raio-x	7
2.1-Difração de raios X.	7
2.2 - Método do pó	11

Lista de figuras	Página
Figura A1	3
Figura A2	6
Figura A3	7
Figura A4	9

### Referência Bibliográfica

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

ESPÍRITO SANTO, P. M.; MARIANO, L. Caracterização da ametista por difração de raios X. In: **ANAIS DE GRADUAÇÃO DA IFUSP**, I., Instituto de Física da USP, São Paulo, 2009.

FORMOSO, M. L. L. **Difratometria de raios X**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1984. p.1-43.

GOMES, C. B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1984. p. 84-120.

NEVES, L. E. Estudo prático de argilas por difratometria de raios X. **Boletim técnico da Petrobrás**, v.11, n. 1, p. 123-135, 1968.

MALISKA, A. M. Apostila de microscopia eletrônica de varredura. Santa Catarina: UFSC, 1997.

#### ANEXO 1 – Revisão Bibliográfica

## 1-MICROSCPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

#### 1.1 - Introdução

O MEV vem cada vez mais sendo utilizado em diversas áreas do conhecimento, como é o caso de produção ou análise de materiais, onde quase sempre é necessária a análise de microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite:

- entender as correlações microestrutura (fratura dos minerais) defeitos propriedades cristalográficas;
- predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

No caso da microscopia ótica, o autor Dedavid (2007) ressalta que o contraste da imagem é resultado da interação da luz, por refração e reflexão, com as diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura.

Uma das limitações da microscopia ótica dos equipamentos comuns é o aumento máximo que fica em torno de 2 000 vezes. Equipamentos com capacidade de aumento de até 300.000 veze permite que pequenos detalhes estruturais, como as estruturas

cristalinas que irão auxiliar na determinação do mineral, possa ser identificado.

Nesta era de intenso avanço tecnológico, cada vez mais há a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou submicrométrica. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica.

No caso da microscopia eletrônica a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons que interagem com a superfície da amostra e uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Segundo Maliska (1997) na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados.

À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição química em conjunto com o sistema de análise por dispersão de energia (EDS).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possíveis de serem observadas com o MEV.

73

Este microscópio tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV possuem detectores de raios X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

### 1.2-Equipamentos

Os microscópios eletrônicos contam com vários elementos básicos, dispõem de um canhão emissor de elétrons com o qual os elétrons são atirados contra a amostra, criando uma imagem aumentada. Utilizam-se lentes magnéticas para criar campos que dirigem e enfoca o feixe de elétrons. As lentes convencionais utilizadas nos microscópios ópticos não funcionam com os elétrons.

O sistema de vácuo é uma parte relevante do microscópio eletrônico, pois os elétrons podem ser desviados pelas moléculas de ar. Isto exige que haja um vácuo quase total no interior do microscópio.

De acordo com Maliska (1997) o MEV cria uma imagem ampliada da superfície do objeto explorando a superfície da imagem ponto a ponto. Seu funcionamento se baseia em correr a amostra num feixe muito concentrado de elétrons, de forma parecida com a varredura de um feixe de elétrons que passa na tela da televisão. Os elétrons do feixe podem dispersar-se da amostra e provocar a aparição de elétrons secundários.

Os elétrons perdidos e os secundários são recolhidos e contados por um dispositivo eletrônico situado nos lados da amostra. Cada ponto lido da amostra corresponde a um pixel em um monitor de televisão; quanto maior for o número de elétrons contados pelo dispositivo, maior será o brilho do pixel na tela. À medida que o feixe de elétrons varre a amostra, a imagem da mesma se apresenta na tela. O MEV pode ampliar o objeto em até 100 vezes mais do que os microscópios comuns, produzindo imagens tridimensionais realistas da superfície da amostra.

As microfotografías do MEV são imagens digitais tiradas com uma câmera anexa ao microscópio eletrônico de varredura que opera a 20Kv. A Figura A1 mostra uma foto do equipamento utilizado neste trabalho.



Figura A1: Foto do equipamento de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizado na USP. (http://caqi.iqsc.usp.br/files/2009/02/15a.jpg - acessado em maio de 2011).

O EDS (*energy dispersive x-ray detector*, edx ou eds) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e assim possibilitando estimar em instantes que mineral está sendo observado.

O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $<5 \mu m$ ), permitindo uma análise quase que pontual.

### 2-RAIOS X

### 2.1-Difração de raios X.

A caracterização de minerais pode ser efetuada com o auxilio da difração de raios X. O fato dos cristais funcionarem como redes de difração para os raios X, a semelhança das redes de difração comuns para a radiação ultravioleta e visível, faz com que eles possam ser identificados. As substâncias amorfas com carência de periodicidade nos arranjos atômicos já não podem ser caracterizadas ou então, em casos especiais, o são com grande dificuldade.

A técnica de difração de raios X foi descoberta por Roentgen em 1895 e começou a ser desenvolvida e aplicada por volta de 1912, com Max Von Laue que concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X. Já em 1913, Max Von Laue sugeriu que o arranjo regular dos átomos de um cristal, com espaçamento da ordem de 0,1nm agiria como uma rede de difração tridimensional de raios X (ESPÍRITO SANTO, 2009)

Segundo Formoso (1984) os raios X são radiações que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas, sendo que cada elemento tem o seu espectro de emissão característico.

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda, chamada dispersão de Bragg. Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, determinadas pela lei de Bragg são satisfeitas. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo da estrutura.

Raios X são radiações eletromagnéticas e, como tais, acompanhadas por um campo elétrico de flutuação periódica. Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios X incidentes. Assim, o elétron dispersa o feixe incidente. As ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, dai podendo-se dizer que o átomo difrata a radiação X. A intensidade da dispersão é dependente do número de elétrons no átomo, mas, como os elétrons são distribuídos em todo o seu volume, e não em pontos, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado uma fonte pontual de dispersão. Quando um feixe de

raios X atinge um conjunto de átomos, cada átomo difrata os raios X.

Cada átomo dispersa a radiação X produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam e cuja resultante tem a direção da tangente comum às ondas. A combinação coerente das ondas dispersas é denominada difração. A tangente mais simples seria a paralela à frente de onda, chamada de difração de ordem zero ou feixe direto. A difração de primeira ordem seria aquela com diferença no comprimento de onda, ou seja, reunindo o primeiro conjunto de onda com o segundo, com o terceiro etc. De maneira semelhante, uma tangente que componha ondas com diferenças de dois comprimentos de onda constitui a difração de segunda ordem. Resumindo, a difração de ordem "n" é constituída pela composição de ondas com diferença de fase de "n" comprimentos de onda.

A difratometria por raios X baseia-se na propriedade intrínseca de cada cristal em desviar, em um ângulo específico, a direção dos raios X emitidos sobre ele, como se pode verificar nas Figuras A2 e A3. A Figura A2 mostra uma representação da geometria de um cristal que será atingido por raios, essa estrutura cristalina desviará esses raios gerando um ângulo denominado ângulo de desvio, representado na Figura A3.Este ângulo de desvio da radiação é único para cada forma do cristal permitindo assim caracterizá-lo. A denotação matemática deste desvio é descrita pela lei de Bragg (Espírito Santo, 2009)



Figura A2: Representação de um cristal. http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\_s03.html.



Figura A3- Representação da incidência e do desvio da radiação em um cristal. "d" é a distância interplanar e "θ" o ângulo de desvio. Fonte: http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\_s03.html.

O método da difração de raios X consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (Equação abaixo). Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo " $\theta$ ", chamado de ângulo de Bragg tem-se:

$$n\lambda = 2dsen \theta$$
 (Equação)

n: número inteiro

 $\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes d: distância interplanar

#### θ: ângulo de difração

onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal ,"d" é a distância entre os planos de átomos e "n" a ordem de difração. Assim, conhecendo-se os ângulos de reflexão e o comprimento de onda da radiação incidente, é possível conhecer a distância entre os vários planos do cristal, permitindo caracterizá-lo (NEVES, 1968)

Segundo M.LL Formoso (1984), na equação de Bragg,  $\lambda$  é conhecido porque, na difração de raios X, se usa radiação monocromática; " $\theta$ " pode ser medido no difratograma ou filme ; e "n", número de ordem de difração, também é conhecido. Dessa forma "d", a distancia interplanar passa a ser a única variável não determinada. As distâncias interplanares de um mineral são características do mesmo modo como o são a densidade e outras constantes, de maneira que um conjunto de valores de "d" pode identificá-lo.

Os ângulos " $\theta$ " em que o cristal pode difratar raios X dependem fundamentalmente dos espaços interplanares "d" do retículo. Os valores de "d", por outro lado, dependem das dimensões da estrutura, significando que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem só das dimensões da célula unitária. Como conseqüência, dois minerais, tendo o mesmo tipo e as mesmas dimensões da célula unitária, produzem quase o mesmo diagrama de raios X em relação à posição de reflexões, mesmo se não tiverem composições químicas semelhantes. De outra forma, as intensidades relativas das várias reflexões de um cristal dependem das contribuições dos diversos planos estruturais que estão relacionados com o arranjo dos átomos na célula unitária. Portanto, a posição das reflexões, e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos, são características da estrutura cristalina do mineral.

As dimensões das unidades e os ângulos determinados permitem caracterizar com precisão a estrutura do cristal, proporcionando diferenças específicas entre as formas cristalinas de um determinado composto.

A orientação aleatória da estrutura do cristal na amostra leva aos desvios dos picos dos raios X de uma forma reprodutível em ângulos diferentes em relação ao

80

feixe incidente. Cada tipo de difração é característica de uma estrutura cristalina específica para um dado composto. Misturas de formas cristalinas diferentes podem ser analisadas usando-se intensidades normalizadas com ângulos específicos, os quais são únicos para a forma cristalina. A Figura A4 retirada de NEVES (1968) mostra a geometria dos ângulos.

A primeira fase de identificação dos minerais é a medida da distâncias interplanares e das intensidades relativas dos arcos nos filmes das câmaras de pó ou dos picos do difratograma. Diagramas ou tabelas, com resolução direta da equação de bragg, permitem transformar 20 em valores de d, esses valores são levados a uma tabela para assim identificar os minerais pertencentes àqueles conjuntos de "ds". Observa-se que os aparelhos mais modernos trazem um software que auxilia nessa interpretação. Em alguns casos substancias isomórfica podem ser confundidas por apresentarem valores de d muito próximos.



Figura A4: Representação dos ângulos de desvio " $\theta$ " da radiação. Fonte:http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\_s03.html.acessojaneiro 2011

#### 2.2 - Método do pó

De acordo com Gomes (1984),dos métodos de difração de raios X, o do pó é o mais amplo. Os métodos de monocristal são aplicáveis à determinação da estrutura cristalina.

Um cristal único, quando exposto a radiação monocromática, gera reflexões discretas de acordo com a lei de Bragg. Se o mineral girar em torno do eixo do feixe de raios X, formar-se-á um cone de raios difratados com *apex* no cristal e com um ângulo sólido igual a 40. Se, em lugar de cristal único, se usar pó, constituído por inúmero infinitos de cristalitos, haverá a possibilidade de em diversas posições terem-se diversos cristalitos obedecendo a equação de bragg. Se os cristalitos, por meio da técnica adequada, puderem girar em torno do feixe de raios X, as possibilidades de atenderem a lei de bragg aumenta ainda mais, isto é, o conjunto de planos dos inúmeros cristalitos fazendo o ângulo "0" adequado com o feixe de raios X. Para cada solução da equação de Bragg existe um cone de difração correspondente. A metade do ângulo sólido (40) seria o ângulo 20, compreendido entre o prolongamento do feixe incidente e o feixe difratado. Os cones de difração de raios X podem ser registrados nas câmaras, usando filmes sensíveis, ou por técnicas difratométricas, usando um contador e equipamento eletrônico associado.

Um filme fotográfico plano, colocado perpendicularmente ao feixe de raios X, registrará os cones de difração provenientes da amostra como círculos concêntricos (intersecção dos cones com o filme). Entretanto, o filme plano limita os valores de 2 $\theta$  (metade do ângulo sólido ou de abertura dos cones) a serem fotografadas. A técnica mais adequada é a que usa o filme colocado ao redor da amostra (cobrindo 360 graus praticamente).

82

Os minerais diferem consideravelmente em relação aos difratogramas que apresentam. Dependendo da composição de uma mistura, uma substância é detectável a níveis menores que 1%, enquanto outra pode ser omitida mesmo em concentrações da ordem de 50%. Assim, a difração de raios X pode não permitir a identificação de todos os constituintes de uma mistura, principalmente daqueles de baixa cristalinidade.

## **ANEXO 1A**

## Resultados da difração de raios X

As análises de Difração de raios X foram realizadas nos laboratórios do LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP) com o auxilio da Professora Giuliana Ratti visando uma análise semi-quantativa dos minerais presentes nas amostras analisadas.



FiguraA1 - Percentagens dos componentes na amostra de Brecha Carbonática obtidas pela DRX

Quadro A1- Detalhamento técnico do equipamento de raios-x utilizado nas análises das amostras de Brecha Carbonática.

Dataset Name	Renato-Panalytical_CaRudito
Calcirudito-Bacia de São José do	
Itaboraí	
File name	C-\X'Pert Data\Renato-Panalytical_CaRudito xrdml
Comment	Configuration=Tubo Cu. Owner=User-1.
Creation date=27/10/2010 13:11:37	
Goniometer=PW3050/10 (Theta/T	heta); Minimum step size
2Theta:0,001; Minimum step size (	Omega:0,001
Sample stage=Spinner PW3064	
Diffractometer system=XPERT-M	PD
	Measurement program=Renato-Panalytical,
Creation date=20/1/2011 10:35:56	
Measurement Date / Time	20/1/2011 10:55:52
Operator	DRX
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5,0087
End Position [°2Th.]	69,9827
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	29,8450
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,21
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	10,00
Specimen Length [mm]	10,00
And de Material	25,00
Anode Material	1 54060
K-Alpha2 [Å]	1,54000
K-Aiphiaz [A]	1 30225
K-Deta [A]	0,50000
Generator Settings	40 mA 45 kV
Diffractometer Type	000000000000000
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	230.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 130 Incident Beam Monochromator N	.00 No
Spinning	Yes

Phase Calcite	Phase Quartz low	Phase Anorthite
Weight fraction/ %45,0	Weight fraction/ %10,0	Weight fraction/ %45,0



More items... (Bookmark 6)

Visible	Ref. Code	Score	Chemical Formula	Chemical Name	Mineral Name	RIR	SemiQuant
•	98-002- 1954	72	C1 Cal O3	Calcium Carbonate	Calcite	2,971	45
•	98-003- 4084	60	O2 Si1	Silicon Oxide	Quartz low	4,378	10
•	98-004- 6533	20	Al2 Ca0.94 Na0.06 O8 Si2	Calcium Sodium Tecto- alumosilicate	Anorthite	0,593	45

Figura A2- Quadro de interpretação dos dados gerados pelo equipamento de raio-x das amostras de Brecha Carbonática.

Quadro A3- Detalhamento técnico do equipamento de raios-x utilizado nas análises das amostras do Calcário Travertino.

Name	Renato-Panalytical_Rocha	
Calcareo travertino-Bacia de São	José do Itaboraí	
File name	C:\X'Pert Data\Renato-Panalytical	Rocha.xrdml
Comment	Configuration=Tubo Owner=User-1	Cu, Creation
date=27/10/2010 13:11:37	owner oser i,	creation
Goniometer=PW3050/10 (Theta/	Theta): Minimum step size	
2Theta:0.001: Minimum step size	Omega:0.001	
Sample stage=Spinner PW3064	omegnotion	
Diffractometer system=XPERT-M	1PD	
	Measurement program=Renato-P	analytical
Creation date=20/1/2011 10:35:56	program rectator	and y trout,
Measurement Date / Time	20/1/2011 11:14:41	
Operator	DRX	
Raw Data Origin	XRD measurement (* XRDML)	
Scan Axis	Gonio	
Start Position [°2Th.]	5.0087	
End Position [°2Th ]	69.9827	
Step Size [°2Th.]	0.0170	
Scan Step Time [s]	29.8450	
Scan Type	Continuous	
PSD Mode	Scanning	
PSD Length [°2Th ]	2 21	
Offset [°2Th ]	0.0000	
Divergence Slit Type	Automatic	
Irradiated Length [mm]	10.00	
Specimen Length [mm]	10.00	
Measurement Temperature [°C]	25.00	
Anode Material	Cu	
K-Alphal [Å]	1.54060	
K-Alpha2 [Å]	1.54443	
K-Beta [Å]	1.39225	
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000	
Generator Settings	40 mA, 45 kV	
Diffractometer Type	0000000000000000	
Diffractometer Number	0	
Goniometer Radius [mm]	230.00	
Dist, Focus-Diverg, Slit [mm]	130.00	
Incident Beam Monochromator	No	
Spinning	Yes	

Phase Calcite	Phase Quartz low	Phase Quartz low	Magnetite
Weight fraction/ %93,0	Weight fraction/ %4,0	Weight fraction/ %1,0	Weight fraction/ %2,0

.



QuadroA4- Quadro contendo um gráfico em Pizza com as percentagens dos componentes na amostra de Calcário Travertino obtidas pela DRX



Quadro A5- Quadro de interpretação dos dados gerados pelo equipamento de raio-x das amostras do Calcário Travertino

	Nome: Brecha Carbonática Densidade de grão:
	2,56 a 2,69 g/cm <sup>3</sup> <b>Porosidade:</b> 0,42 % a 1,61 % <b>Permeabilidade</b> :
	Menor do que 0,1 mD
	Tipo de Porosidade:
	Intraparticular
	Nome: Conglomerado Clasto Suportado
	Densidade de Grão:
	2,64 g/cm <sup>3</sup>
And the second s	Porosidade:
	0,63 %
2.0 mm	Permeabilidade:
	Menor do que 0,1 mD
	Tipo de Porosidade:
	Microporosidades e intraparticular

Nome: Travertino Densidade de Grão: 2,64 a 2,69 g/cm <sup>3</sup> Porosidade: 0,13 % a 2,52% Permeabilidade:
Menor do que 0,1 mD <b>Tipo de Porosidade:</b> Fratura
Nome: Calcarenito   Oolítico   Densidade de Grão:   2,67g/cm³ a 2,72   g/cm³   Porosidade:   11 % a 22 %   Permeabilidade:   0,02mD
I ipo de Porosidade: Intraparticular

Quadro A6 – Resumo das características das litologias estudadas